






2002/G-001

THERMOPLASTIC COMPOSITIONS

Patent number: DE2116653
Publication date: 1971-10-28
Inventor:
Applicant: ROHM & HAAS
Classification:
- **international:** C08F27/00
- **european:** C08F265/06, C08F285/00, C08L27/06, C08L33/12
Application number: DE19712116653 19710406
Priority number(s): US19700027996 19700413

Also published as:

 NL7104937 (A)
 GB1340025 (A)
 FR2092389 (A5)
 ES390495 (A)
 BE763809 (A)

Abstract not available for DE2116653

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 08 f, 27/00

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 39 b4, 27/00

Schöndenschein

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 116 653

Aktenzeichen: P 21 16 653.0

Anmeldetag: 6. April 1971

Offenlegungstag: 28. Oktober 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 13. April 1970

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 27996

54

Bezeichnung: Mehrphasiges Verbundcopolymeres und daraus herstellbare schlagzähe thermoplastische Massen mit geringer Trübungsneigung

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Rohm and Haas Co., Philadelphia, Pa. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Hann, M., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., Patentanwalt, 6350 Bad Nauheim

72

Als Erfinder benannt: Owens, Frederick H., Willingboro, N. J. (V. St. A.)

Berichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 2116653

Dr. R. Schaeffgen
Patentanwalt
635 Bad Nauheim
Burgstr. 12b
Telefon (0 50 32) 62 37

5. April 1971

2118653

H/E He

(287) 69-137-GER

Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA., U.S.A.

Mehrphasiges Verbundcopolymeres und daraus herstellbare
schlagzähe thermoplastische Massen mit geringer Trübungs-
neigung

Die harten thermoplastischen Polymeren stellen eine wegen der Ausgewogenheit ihrer physikalischen Eigenschaften, wegen ihrer wirtschaftlichen Verwendbarkeit, wegen ihrer leichten Zugänglichkeit und auch im Hinblick auf den Mangel an geeigneten Ersatzstoffen sehr bekannte Klasse von Stoffen dar. In großem Umfang werden von dieser Klasse der harten und steifen Thermoplasten die Acrylpolymeren, beispielsweise Poly(methylmethacrylat), viele Copolymeren des Methylmethacrylats und modifizierte Formen dieser Stoffe verwendet.

Diese thermoplastischen Polymeren sind wegen ihrer Steifigkeit bei der Herstellung, bei der Bearbeitung, auf dem Transport und im praktischen Gebrauch bruchanfällig.

Es ist bekannt, daß man harten thermoplastischen Polymeren der genannten Art zur Verbesserung ihrer Schlagzähigkeit elastomere Stoffe in großen Mengen zusetzen kann. Man setzt diese Elastomeren zur Verbesserung der Schlagzähigkeit in wechselnden Mengen zu, die, auf das Gewicht einer Formmasse berechnet, bei mindestens 5% beginnen können, im allgemeinen aber mindestens 15% betragen. Mit einem Elastomerenzusatz von 20% kann man die Schlagzähigkeit eines Polymethylmethacrylats wesentlich verbessern. Es bedarf jedoch eines Elastomerenzusatzes von 25 bis 30%, damit ein völlig schlagzähes Material erhalten wird. In einigen Fällen können bis zu 50% des Elastomeren zugesetzt werden. In anderen Fällen, bei denen geformte Gegenstände beim Herausnehmen aus der

Form brechen, kann schon mit einem Zusatz von weniger als 5% des Elastomeren eine wesentliche Verbesserung bewirkt werden. Man kann hierbei häufig schon mit einer Menge von 0,5 bis 5,0% die gewünschte Wirkung erzielen. Wenn es auch gelungen ist, durch den Einschluß einer diskontinuierlichen elastomeren Phase eine sehr hohe Schlagzähigkeit zu erzielen, so erfolgt diese Verbesserung doch auf Kosten der optischen Eigenschaften der harten Thermoplasten.

Man kann durch ein Abgleichen der Brechungsindizes, durch die Wahl der Teilchengröße und durch andere Maßnahmen erreichen, daß die feste Phase ihre Farbe und/oder Transparenz behält, konnte aber bis jetzt eine starke Trübung des Ausgangsproduktes nicht verhindern. Diese Trübung verstärkt sich fortschreitend bei der Berührung mit Wasser, sei es durch Eintauchen in Wasser, sei es unter dem Einfluß sehr hoher Feuchtigkeit. Die durch die Berührung mit Wasser ausgelöste Wirkung wird in der Wärme beschleunigt. Die Trübung zeigt sich als ein Weißwerden des Materials, das, wie eine Prüfung ergibt, durch die ganze Masse des Materials hindurchgeht und nicht nur an dessen Oberfläche eintritt, obwohl hier die Erscheinung gewöhnlich am deutlichsten ist. Das Weißwerden verstärkt sich fortschreitend bei längerer Berührung mit Wasser, beispielsweise durch ein wiederholtes oder fortgesetztes Eintauchen in Wasser oder dadurch, daß man das Material zeitweise oder fortgesetzt der Luftfeuchtigkeit aussetzt, bis das Material am Ende undurchsichtig wird. Ferner wird das Material bei fortgesetzter Berührung mit Wasser rissig, was zu seinem Versagen im praktischen Gebrauch führt.

Man nimmt an, daß die Trübung dadurch entsteht, daß infolge der Anwesenheit von Polymerisations-Zusatzstoffen, wie Initiatoren, Modifizierungsmitteln, Kettenübertragungsmitteln, Seifen, Emulgatoren u.a., Wasser in das Material eindringt. Es ist unvermeidbar, daß Restmengen solcher Zusatzstoffe, nachdem sie in das Polymerisationsgemisch hineingegeben wor-

den sind, im Polymeren eingeschlossen bleiben. Dem Entfernen dieser Fremdstoffe stellen sich sowohl aus technologischer als auch aus wirtschaftlicher Sicht große Schwierigkeiten entgegen.

Die Wirkung des Wassers auf die polymeren Stoffe ist leicht erkennbar. Für die Wirkungsweise, die letztlich nicht bekannt ist, werden mehrere Erklärungen angeboten. Das Trübwerden ist offenbar ein komplexer Vorgang, der einer Anzahl von Ursachen zuzuschreiben ist. Nach einem der Erklärungsversuche wird das in das Polymere eindringende Wasser von der elastomeren Phase adsorbiert oder absorbiert, wobei es den Brechungsindex ändert und eine Feinabstimmung der Indizes der Komponenten verhindert. Es ist ferner die Ansicht geäußert worden, daß sich das Wasser an der "Grenzfläche" der harten mit der elastomeren Phase sammelt und einen Mikrohohlraum bildet. Dieser Mikrohohlraum, so nimmt man an, verhindert eine Abgleichung der Brechungsindizes und erzeugt eine Spannung, derzufolge der Mikrohohlraum sich ausbreitet und eine Rißbildung verursacht. Diese Erklärungsversuche und Theorien stellen nicht einen Teil der vorliegenden Erfindung dar und sind daher für deren Schutzzumfang nicht bestimmend.

Im Hinblick auf die nachteiligen Veränderungen, denen die bisher bekannten hochschlagzähen thermoplastischen Massen durch ein Trübwerden unterliegen, war es dringend geboten, einen thermoplastischen Kunststoff von hoher Schlagzähigkeit herzustellen, der diesen Nachteil nicht besitzt.

Aufgabe der Erfindung ist daher eine schlagzähe, harte, thermoplastische Formmasse mit verbesserten physikalischen und chemischen Eigenschaften. Eine weitere Aufgabe der Erfindung sind bruchfeste Formmassen mit ausgewogenen physikalischen Eigenschaften, die denen der bekannten, harten, schlagfest-modifizierten thermoplastischen Polymeren gleich-

kommen oder überlegen sind. Diese Ziele werden nach der Erfindung durch Formmassen erreicht, bei denen die bekannten Formmassen anhaftenden Mängel verringert oder beseitigt sind und die Schlagzähigkeit unter Witterungseinflüssen behalten wird.

Zu den besonderen Vorteilen, die mit der Erfindung erzielt werden sollen, gehört die Herstellung harter thermoplastischer Massen mit einer ausgezeichneten Ausgangs-Schlagzähigkeit, die auch nach der Bearbeitung und Verformung eine hohe Schlagzähigkeit behalten, d.h. nach dem Mischen auf Kalandern oder in mechanischen Mixern, nach dem Extrudieren zu Folien, Filmen und Formkörpern und nach dem Verpressen oder Verspritzen, und die ihre hohe Schlagzähigkeit auch im Gebrauch nicht verlieren, selbst unter Umgebungseinflüssen, wie hohen Temperaturen, ultraviolettem Licht, Wasser in der Form von hoher Feuchtigkeit oder Regen oder unter dem Einfluß des Wassers in anderer Weise sowie unter Einflüssen, die im breitesten Sinne des Wortes zu den Witterungseinflüssen gezählt werden. Die erfindungsgemäßen harten Thermoplasten können ferner Stoffe mit vorherbestimmten und ausgewählten optischen Charakteristiken enthalten, die wertvoll sind und gleichfalls bei der Bearbeitung und Verformung sowie im Gebrauch und unter Einflüssen der genannten Art nicht verloren gehen. Auch andere Eigenschaften und Charakteristiken der harten Thermoplasten können nach der Erfindung stark verbessert werden, beispielsweise die Eigenschaften, die das Verhalten der Komponenten, der Zwischenprodukte und der fertigen Produkte bestimmen sowie die, welche die Verarbeitung der harten Thermoplasten betreffen. Hierzu gehört das Mischen, das Quellen im Werkzeug und das Auftreten von nicht-laminarem Materialfluß beim Verpressen, wodurch das Füllen der Formen erleichtert wird und Formkörper von hoher Qualität erhalten werden. Die erfindungsgemäßen harten Thermoplasten widerstehen ferner in ausgezeichneter Weise der Farbverfleckung bei der Berührung mit Fremdstoffen, vor al-

lem Lippenstiften und Gegenständen von ähnlicher Beschaffenheit.

Wenn auch allen den in der Beschreibung genannten und unter die Erfindung fallenden harten Thermoplasten die beschriebenen Vorteile in bestimmtem Maße zukommen, so haben bestimmte Arten der Thermoplasten doch in stärkerem Maße die eine Art von Vorteilen als eine andere. Beispielsweise sind schlagfest-modifizierte Acrylthermoplasten verhältnismäßig stark anfällig für eine Eintrübung durch Wasser, die die aus den Thermoplasten hergestellten klaren, farblosen Gegenstände und Materialien weiß werden läßt. Ferner tritt bei eingefärbten oder pigmentierten Materialien eine unerwünschte Farbänderung oder ein Ausschwitzen der Farbe ein. Durch ein Verändern der Schlagzähigkeit von harten Acrylthermoplasten in der nachstehend beschriebenen Weise werden die Schwierigkeiten, die einer Trübung der Thermoplasten innewohnen, beseitigt oder wesentlich verringert. Vinylhalogenid-Polymere werden andererseits nach der Modifizierung mit einem der bekannten Modifizierungsmittel zur Erhöhung der Schlagzähigkeit für eine Farbverfleckung anfälliger. Wenn man sie dagegen nach der vorliegenden Erfindung modifiziert, wird diese Anfälligkeit im wesentlichen aufgehoben.

Gegenstand der Erfindung ist ein neues copolymeres Verbundmaterial auf Acrylbasis, das aus einem Elastomeren als einer ersten Phase und einem mindestens zum Teil mit dem Kern des Elastomeren chemisch verbundenen harten Thermoplasten als einer zweiten Phase besteht. Man kann das Verbundmaterial so formulieren, daß man es ohne weiteres als schlagzähen Thermoplasten verwenden kann, z.B. als Formmasse oder für die Herstellung von Filmen oder Folien. Dem Verbundmaterial können noch zusätzliche Mengen eines harten Thermoplasten zur Modifizierung der Schlagzähigkeit zugesetzt werden. Ob ohne Zusätze oder mit Zusätzen hat das erfindungsgemäße Verbundmaterial bei einer hohen Schlagzähigkeit eine ge-

ringe Anfangstrübung, die sich nicht verstärkt, wenn das Material mit Wasser in Berührung kommt.

Man stellt das copolymere Verbundmaterial gewöhnlich durch Erzeugung des Elastomeren durch Emulsionspolymerisation als diskrete Phase aus einem Monomerengemisch aus mindestens etwa 50 Gew.% Alkyl- und/oder Aralkylacrylat, 0,05 bis 5,0 Gew.% eines mehrfach ungesättigten vernetzenden Monomeren, 0,05 bis 5,0 Gew.% eines später näher charakterisierten Aufpfropf-Comonomeren (graft-linking comonomers) und 0 bis 10,0 Gew.% eines hydrophilen Comonomeren her. Nach Beendigung der Polymerisation der elastomeren Phase, d.h. nach der im wesentlichen vollständigen Umwandlung der Monomeren des Ausgangsgemisches, wird dann der harte Thermoplast, wie nachstehend näher beschrieben, an der Oberfläche der elastomeren Phase dadurch gebildet, daß man in der gleichen Emulsion ein mindestens etwa 50 Gew.% eines C_1-C_4 Alkylmethacrylates enthaltendes Monomerengemisch polymerisiert. Man setzt die zu der harten thermoplastischen Phase des Verbundmaterials polymerisierenden Monomeren in solcher Weise zu, daß im wesentlichen das gesamte Material der harten Phase auf oder an der Oberfläche der elastomeren Phase gebildet wird und daß es einen nachstehend näher definierten Verbundgrad von mindestens etwa 20% hat.

Bei bevorzugten Zusammensetzungen des Verbundcopolymeren enthält das Monomerengemisch der elastomeren Phase etwa 0,1 bis 1,0 Gew.% eines vernetzenden Comonomeren, 0,1 bis 1,0 Gew.% eines Aufpfropf-Comonomeren und 0,5 bis 5,0 Gew.% eines hydrophilen Comonomeren, zusammen mit mindestens 50 Gew.% eines Alkyl- und/oder Aralkylacrylats.

Die elastomere Acrylphase der Verbundcopolymeren besteht aus Copolymeren, die größere Mengen Alkyl- und Aralkylacrylate und etwa 0,05 bis 5,0 Gew.% eines mehrfach unge-

sättigten vernetzenden Monomeren, 0,05 bis 5,0 Gew.% eines Aufpfropf-Comonomeren und etwa 0 bis 10,0 Gew.% eines hydrophilen Comonomeren enthalten und gewöhnlich aus einer Emulsion oder Suspension polymerisiert werden. Das Acrylelastomere enthält mindestens 50% Alkyl- und/oder Aralkylacrylateinheiten. Die Alkylester der Acrylsäure haben Alkylgruppen mit 1 bis 15, zweckmäßiger 1 bis 8 und bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen. Jedoch können auch Alkylgruppen mit längerer Kette verwendet werden. Auch andere Acrylestermonomere können, die übrigen Zusätze nicht eingerechnet, in Mengen bis zu 50 Gew.% verwendet werden, beispielsweise Aralkylester der Acrylsäure, worin der cyclische Teil 5, 6 oder 7 Kohlenstoffatome und eine Alkylbrücke mit bis zu 15 Kohlenstoffatomen im Alkylteil der Aralkylgruppe an- oder abwesend sein kann. Ferner kann man substituierte Acrylate oder Methacrylate, darunter Alkylthioalkylacrylate, wie Äthylthioäthylacrylat u. dergl., und Alkoxyalkylacrylate, wie Methoxyäthylacrylat u. dergl., verwenden. Copolymere mit diesen Acrylaten können bis zu etwa 40 Gew.% eines anderen polymerisierbaren Monomeren oder mehrerer anderer polymerisierbarer Monomeren enthalten, beispielsweise Styrol, alpha-Methylstyrol, Vinyläther, Amide und Amidester, Vinyl- und Vinylidenhalogenide u.a.

Zur Herstellung der Acrylelastomeren werden polyfunktionelle ungesättigte Monomeren mitverwendet, die die Fähigkeit haben, die Elastomeren zu vernetzen, beispielsweise mehrfach äthylenisch ungesättigte Monomere, wie Verbindungen mit mehreren Acryl- und/oder Methacrylgruppen, und Monomeren mit ionischer und koordinativer Vernetzungsfähigkeit, beispielsweise Säuregruppen und organische und anorganische Basen und andere Elektronen-Donatoren, die mit geeigneten elektrophilen Stoffen zusammenwirken können. Die vernetzten Elastomeren werden, um dieses physikalische Charakteristikum der Polymeren zu beschreiben, als gelierte Copolymeren bezeichnet. Zu den polyäthylenisch ungesättigten Monomeren zählen

die Acrylsäure- und/oder Polymethacrylsäureester von Polymeren mit mehreren dieser Säuregruppen, beispielsweise Butylendiacylat, Butylendimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat u.a., sowie Di- und Trivinylbenzol, Vinylacrylat, Vinylmethacrylat und andere vernetzende Monomeren. Bevorzugt enthalten die mehrfach äthylenisch ungesättigten, vernetzenden Monomeren, die bei der Erfindung verwendet werden, 2 bis 3 oder 4 polymerisierbare äthylenische Doppelbindungen.

Bevorzugt verwendet werden Elastomeren mit einer Glaseinfriertemperatur von weniger als 25° C, in engerer Wahl solche mit einer Glaseinfriertemperatur von weniger als 10° C. Den absoluten Vorzug gibt man jedoch Elastomeren mit einer Glaseinfriertemperatur von weniger als minus 25° C. In allen diesen Fällen betrifft die Glaseinfriertemperatur nur den elastomeren Teil des Modifizierungsmittels. Sie bezieht sich nicht auf spätere Phasen oder andere Polymeren, die mit den Elastomerelementen physikalisch oder chemisch verbunden sind.

Für die Erfindung verwendet man als Elastomere bevorzugt Acryl-Copolymere mit 50 bis 80 Gewichtsteilen Alkylacrylatmonomeren, deren Alkylgruppe 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthält, 0 bis 40 Gewichtsteilen anderer äthylenisch ungesättigter Monomeren, 0 bis 5 Gewichtsteilen mindestens eines mehrfach ungesättigten vernetzenden Monomeren, 0,05 bis 5,0 Gewichtsteilen eines Aufpfropf-Monomeren und 0 bis 10,0 Gewichtsteilen mindestens eines hydrophilen Monomeren. Man verwendet bevorzugt solche Acryl-Elastomeren, deren Copolymeres aus 50 bis 100 Gewichtsteilen Alkylacrylatmonomeren mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, 1 bis 20 Gewichtsteilen anderer Acrylmonomeren, 5 bis 20 Gewichtsteilen anderer äthylenisch ungesättigter Monomeren, bevorzugt solchen, in denen die äthylenisch ungesättigten Verbindungen aromatische Reste enthalten, beispielsweise Styrol

und substituiertes Styrol, 0,1 bis 1,0 Gewichtsteilen mindestens eines polyäthylenisch ungesättigten vernetzenden Monomeren, 0,1 bis 1,0 Gewichtsteilen eines Aufpfropf-Monomeren und 0,5 bis 5,0 Gewichtsteilen mindestens eines hydrophilen Monomeren besteht.

Die Zusätze des vernetzenden Monomeren, des Aufpfropf-Monomeren und des hydrophilen Monomeren zu den Acrylester-Elastomeren bewirken eine wesentliche Verbesserung der vorgängig genannten Eigenschaften, nämlich eine Verminderung der ursprünglichen Trübung und des Grades und der Geschwindigkeit, in denen die Trübung bei der Berührung mit Wasser und unter Witterungseinflüssen zunimmt. Es ist nicht ganz geklärt, wie diese Verbesserung zustande kommt. Man hat jedoch beobachtet, daß die Wirkungen der einzelnen Zusätze kumulieren. Mit jedem der genannten Monomeren bewirkt man in dem Produkt eine bestimmte Verbesserung der Eigenschaften; jedoch hat keines dieser Monomeren allein die Wirksamkeit, die sie in ihrer Gesamtheit haben.

Die nach der Erfindung verwendeten Aufpfropf-Monomeren (graft-linking monomers) sind den vorgängig beschriebenen vernetzenden Monomeren ähnlich. Während jedoch die üblicherweise und im Rahmen dieser Erfindung "vernetzende Monomeren" genannten Verbindungen mehrere additiv polymerisierbare ungesättigte Gruppen enthalten, von denen jede mit der gleichen Reaktionsgeschwindigkeit an der Polymerisation teilnimmt wie die andere oder anderen und wie die Ausgangsmonomeren, d.h. die Alkylacrylatmonomeren, die anderen Acrylestermonomeren und die reaktionsfähigen anderen Monomeren, handelt es sich bei den Aufpfropf-Monomeren im Rahmen dieser Erfindung um Verbindungen mit zwei oder mehr additiv polymerisierbaren ungesättigten reaktionsfähigen Gruppen, die mit sehr verschiedener Geschwindigkeit an der Polymerisationsreaktion teilnehmen. Vorzugsweise verwendet man Verbindungen, von denen mindestens

eine reaktionsfähige Gruppe mit etwa der gleichen Geschwindigkeit wie die anderen Monomeren oder nur etwas langsamer als diese polymerisiert, während die andere reaktionsfähige Gruppe oder die übrigen reaktionsfähigen Gruppen mit einer hiervon sehr verschiedenen Geschwindigkeit, nämlich wesentlich langsamer, polymerisieren. Infolge der verschiedenen Polymerisationsgeschwindigkeiten bleibt in der elastomeren Phase, besonders in den letzten Polymerisationsstufen und folglich an oder nahe an der Oberfläche der elastomeren Teilchen, ein Rest von Ungesättigkeit zurück. Wenn die feste thermoplastische Phase danach an der Oberfläche des Elastomeren polymerisiert wird, nehmen die restlichen von den Aufpfropf-Monomeren herkommenden ungesättigten, additiv polymerisierbaren reaktionsfähigen Gruppen an der nachfolgenden Reaktion teil, so daß mindestens ein Teil der festen Phase chemisch an die Oberfläche des Elastomeren gebunden wird. Das Ausmaß und die Art dieser Bindung wird nachstehend näher beschrieben.

Die für die Zwecke dieser Erfindung als Aufpfropf-Monomeren besonders bevorzugten Verbindungen sind Allylmethacrylat und Allylacrylat. Beispiele anderer Verbindungen, die als Aufpfropf-Monomeren verwendet werden können, sind die Allyl-, Methallyl- und Crotylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure-(Mono- und Diester), Fumarsäure-(Mono- und Diester) und Itaconsäure-(Mono- und Diester); Allyl-, Methallyl- und Crotylvinylether; Allyl-, Methallyl- und Crotylvinylthioether; N-Allyl-, N-Methallyl- oder N-Crotylmaleinsäureimid; der Vinylester der Vinylessigsäure (3-butenic acid) und der Allylessigsäure (4-pentenoic acid); Triallylcyanurat; O-Allyl-, O-Methallyl- oder O-Crotyl- sowie O-Alkyl-, O-Aryl-, O-Alkaryl- oder O-Aralkyl-P-vinyl, Allyl- oder Methallylphosphonat; Triallyl-Trimethallyl- oder Tricrotylphosphat; O-Vinyl-, O,O-Diallyl, O,O-Dimethallyl- oder O,O-Dicrotylphosphat; Cycloalkenylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Malein-

säure-(Mono- und Diester), Fumarsäure-(Mono- und Diester), Itaconsäure-(Mono- und Diester), beispielsweise 2, 3 oder 4-Cyclohexenylacrylat, Bicyclo-(2,2,1)-hept-5-en-2-ylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure-(Mono- und Diester), Fumarsäure-(Mono- und Diester), Itaconsäure-(Mono- und Diester); Vinyläther und Vinylthioäther der Cycloalkenol- und Cycloalkenthiole, beispielsweise Vinylcyclohex-4-en-1-yläther; Vinyläther des Bicyclo-(2,2,1)-hept-5-en-2-ols; Vinylester der Cycloalkencarbonsäuren, beispielsweise Vinylcyclohex-3-en-1-carboxylat oder Vinylbicyclo-(2,2,1)-hept-5-en-2-carboxylat.

Von den als Aufpfropf-Monomeren geeigneten Verbindungen verwendet man bevorzugt solche, die Allylgruppen enthalten, mit besonderem Vorzug Allylester von äthylenisch ungesättigten Säuren, von diesen vor allem Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmalat, Diallylfumarat, Diallylitaconat, saures Allylmalat, saures Allylfumarat und saures Allylitaconat. Eine andere Klasse sehr wirksamer Allylverbindungen sind, mit der Einschränkung, daß sie in der Erfindung in geringerem Maße als die vorgenannten Verbindungen verwendet werden, die Diallylester von Polycarbonsäuren, die keine ungesättigten polymerisierbaren Gruppen enthalten. Wenn in einer Verbindung zwei oder mehr Allylgruppen vorkommen, neigt eine von ihnen zu einem wesentlich schnelleren Polymerisieren als eine andere.

Der in dem Elastomeren durch den Einschluß des Aufpfropf-Monomeren bewirkte Vorgang ist nicht völlig geklärt. Bekannt ist jedoch, daß der Einschluß des Aufpfropf-Monomeren in einer anderen Weise wirkt als das vernetzende Monomere allein. Vernetzungsmittel, beispielsweise Butylen-diacrylat, Divinylbenzol u.a., bewirken wohl ein gutes Vernetzen des Elastomeren, nicht aber in bemerkenswertem Maße ein Vernetzen durch Aufpfropfen. Um die Vorteile dieser Erfindung im vollen Maße nutzbar zu machen, ist es

erforderlich, sowohl eine Pfropfverbindung zwischen dem Elastomeren und der harten Phase oder Komponente herzustellen als auch das Elastomere gut zu vernetzen. Beispielsweise nützt ein Vernetzer allein wenig, wenn man die Trübung in modifizierten festen thermoplastischen Polymeren herabsetzen will. Dagegen kann man durch den Einschluß von Aufpfropfmonomeren und von vernetzenden Monomeren in die erfindungsgemäßen Elastomeren die Trübung verringern, und zwar sowohl im Ursprung als auch bei längerem Feuchtigkeitseinfluß oder bei der Berührung mit Wasser im praktischen Gebrauch. Man nimmt an, daß die Aufpfropfmonomeren auf die Grenzfläche zwischen dem Elastomeren und der harten Phase einwirken und eine Trübung, die möglicherweise durch die Ansammlung von Wasser an den Grenzflächen hervorgerufen wird, dadurch verhindern, daß sich keine "Mikrohohlräume" bilden können. Diese Hypothese ist unbewiesen und sollte nicht als verbindlich angesehen werden. Wie sich gezeigt hat, tritt der Nutzeffekt der Erfindung nicht ein, wenn man das Elastomere in Abwesenheit des Aufpfropfmonomeren polymerisiert, so daß die harte thermoplastische Phase nicht in einer letzten Polymerisationsstufe an die Oberfläche der elastomeren Teilchen gebunden wird, oder wenn man keine harte Phase an das Elastomere anpolymerisiert, d.h., wenn man das Elastomere und das harte Material getrennt herstellt und dann zusammengibt.

Man glaubt die Wirkungsweise des hydrophilen Monomeren zu kennen, das in Mengen von etwa 0 bis 10,0 Teilen auf 100 Teile des Elastomeren zugesetzt wird, aber auch hier ist der Beweis nicht so schlüssig, daß er als verbindlich angesehen werden sollte. Es kann angenommen werden, daß das hydrophile Monomere beim Einpolymerisieren in das Elastomere das gesamte in die Masse eingedrungene Wasser beispielsweise als Hydratwasser bindet. Jedes Monomere, das in das Elastomerengemisch einpolymerisiert werden kann und

hydrophil genug ist, um Wasser wirksam zu binden, ist nach der Erfindung für diesen Zweck geeignet. Als Beispiele solcher hydrophiler Monomeren seien genannt: Acrylnitril, Methacrylnitril, hydroxy-substituierte Alkyl- und Arylacrylate und -methacrylate, Amino-substituierte Alkyl- und Arylacrylate und -methacrylate, Polyätheracrylate und -methacrylate, Alkylphosphataalkylacrylate und -methacrylate, Alkylphosphonoalkylacrylate und -methacrylate, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, N-Vinylpyrrolidon, Alkyl- und substituierte Alkylamide der Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure- (Mono- und Diamide), Fumarsäure- (Mono- und Diamide), Itaconsäure- (Mono- und Diamide), Acrylamid, Methacrylamid u.a. Dem Fachmann sind ohne Zweifel noch viele andere Stoffe mit hydrophilen Wirkungen bekannt. Es sei daher betont, daß in der genannten Verwendung hydrophile Monomere ganz allgemein unter die Erfindung fallen. Unter die Erfindung fallen ferner auch Variationen in der Anwendung eines hydrophilen Monomeren, von denen eine beispielsweise darin besteht, daß man ein Monomeres in das Polymerisationsgemisch hineingibt, das von sich aus nicht hydrophil ist, sondern seine hydrophile Eigenschaft erst durch eine geeignete Behandlung, beispielsweise durch Hydrolyse u. dergl., oder in einer späteren Verfahrensstufe erhält.

Von den hydrophilen Monomeren mit guter Wirkung verwendet man bevorzugt Methacrylverbindungen, im besonderen die Amide und Hydroxyalkylester der Methacrylsäure. Auch die Amide und Hydroxyalkylester anderer Säuren sind sehr geeignet. Man zieht die Methacrylate diesen jedoch vor, weil sie sich leichter polymerisieren lassen.

Selbstverständlich sind im Rahmen der Erfindung, wie die Beschreibung mit Deutlichkeit zeigt, bei der Herstellung der elastomeren Phase des Verbundcopolymeren und bei der Wahl ihrer konstitutiven Elemente viele Variationen mög-

lich. In ihrer allgemeinsten Form besteht die elastomere Phase aus einem Alkylacrylatpolymeren, einem vernetzenden Monomeren, einem Aufpfropfmonomeren, wahlweise einem hydrophilen Monomeren und, ebenfalls wahlweise, weiteren Monomeren auf Acrylbasis sowie Monomeren anderer Art. Es ist jedoch auch möglich, in dem Maße in einem engeren Komponentenbereich zu arbeiten und die Mengenverhältnisse der Komponenten zu ändern als sich dies bei der Herstellung, der Handhabung, der Formulierung und beim Gebrauch des Elastomeren als wirksam und/oder zweckmäßig erweist. So können Formulierungen beispielsweise Elastomeren enthalten, die aus Polymeren aus 50 bis 99,9 Gew.% Alkylacrylaten, deren Alkylgruppe 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten, 0 bis 49,9 Gew.% anderen Monomeren, 0 bis 40 Gew.% anderen äthylenisch ungesättigten Monomeren, 0,05 bis 5,0 Gew.% eines vernetzenden Monomeren, 0,05 bis 5,0 Gew.% eines Aufpfropfmonomeren und 0 bis 10,0 Gew.% eines hydrophilen Monomeren bestehen. In bevorzugteren Formulierungen verwendet man als Elastomeres Polymere aus 50 bis 80 Gew.% eines Alkylacrylats, dessen Alkylgruppe 2 bis 4, vorzugsweise 4 Kohlenstoffatome enthält, 0,1 bis 10 Gew.% anderen Acrylmonomeren, 0,1 bis 1,0 Gew.% eines vernetzenden Monomeren, 0,1 bis 1,0 Gew.% eines Aufpfropfmonomeren, 0 bis 5,0, vorzugsweise 0,5 bis 5,0 Gew.% eines hydrophilen Monomeren und weiteren nicht-acrylischen ungesättigten Monomeren, vorzugsweise Styrol, alpha-Methylstyrol und Halogenstyrolen.

Die harte thermoplastische Phase des Copolymeren nach der Erfindung enthält die als Acrylesterpolymeren bekannte Klasse von Polymeren. Im Rahmen der Erfindung kann man sie als Polymeren kennzeichnen, die in der Hauptsache, beispielsweise im Ausmaß von 50 bis 100%, aus Alkylmethacrylateinheiten bestehen. Diese Klasse der Acrylesterpolymeren zeigt in ihrer Gesamtheit einen Mangel an Schlagzähigkeit. Die thermoplastischen Acrylpolymeren können als Klasse und in ihrer erfindungsgemäßen Verwendung in engerer

Sicht als haltbare Acrylesterpolymeren angesehen werden, die kleinere Mengen (0-40%) von nicht-acrylischen Einheiten enthalten, und als Gemische aller Acrylpolymeren mit kleineren Mengen nicht-acrylischer Polymeren, die in bekannter Weise einen Ausgleich der physikalischen Eigenschaften bewirken sollen. Als Acryleinheiten seien Alkyl- und Arylmethacrylate und -acrylate genannt. Im Rahmen dieser Erfindung schließt die Bezeichnung "Alkyl" Cycloalkyl, mit oder ohne zusätzlicher Alkylbrücke, und die Bezeichnung "Aryl" Aralkyl und Alkaryl ein. Alle diese Gruppen können substituiert und unsubstituiert sein. Diese Acrylpolymeren sind bei Temperaturen über etwa 20° C, vorzugsweise bei Temperaturen über 50° C formbeständig und sind zur Verwendung für Zwecke allgemeiner Art geeignet. Die harten Thermoplasten nach der Erfindung schließen aus 50 bis 100% Alkylmethacrylat bestehende Copolymere ein, deren Alkylgruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome, vorzugsweise ein Kohlenstoffatom enthält, und neben diesen, in einer Menge von 0 bis 50%, ein Acrylcomonomeres oder mehrere Acrylcomonomere, beispielsweise andere Alkyl- und Arylmethacrylate, Alkyl- und Arylacrylate, Alkyl- und Arylacrylamide, substituierte Alkyl- und Arylmethacrylate und -acrylate, beispielsweise die Halogen-, Alkoxy-, Alkylthio-, Cyanalkyl-, Amino- und Alkylthiolester und andere Substitutionsprodukte, sowie, in einer Menge von 0 bis 40%, andere ungesättigte Monomeren, wie Acrylnitril und Methacrylnitril, Styrolmonomeren und substituierte Styrolmonomeren, Vinyl-ester, Vinyläther, Vinylamide, Vinylketone, Vinylhalogenide und Olefine. Da das beschriebene Comonomerensystem weicher ist, verwendet man es im allgemeinen in geringeren Mengen, um die Steifigkeitscharakteristika der harten Komponente nicht nachteilig zu verändern.

Beispiele von Monomeren, die für die Herstellung der Acrylpolymeren geeignet sind, sind die Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure, beispielsweise die Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-,

2116653

Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, 2-Äthylhexyl-, Stearyl-, Cyclohexyl-, Isobornyl-, Bornyl-, Fenchyl-, Norbornyl-, Adamantyl-, Benzyl-, Phenyl-ester und dergleichen Ester. Bevorzugt verwendet man die Alkylester der Methacrylsäure und Acrylsäure, deren Alkylgruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten. Die bevorzugt verwendeten Cycloalkylester der Methacrylsäure und Acrylsäure haben Cycloalkylgruppen mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen. Als substituierte Ester der Methacrylsäure und Acrylsäure seien die chlor- und brom-substituierten niederen Alkylester; die alkoxy-substituierten, beispielsweise äthoxy- und methoxy-substituierten, niederen Alkylester; die alkylthio-substituierten, beispielsweise äthylthio- und methylthio-substituierten, niederen Alkylester und die cyanoalkyl-substituierten, beispielsweise die cyanoäthyl-substituierten, niederen Alkylester genannt. Die Styrolmonomeren schließen die Halogenstyrole, Vinyltoluol, tert.-Butylstyrol, alpha-Methylstyrol u.a. ein. Ferner kann man Vinylhalogenide und Vinylidenhalogenide verwenden, bei denen als Halogenide Chlor, Brom und Fluor und als Olefine Äthylen, Propylen, Isobutylene u.a. verwendet sind.

Man kann die Verbund-Acrylcopolymeren nach der Erfindung durch Suspensions- oder Emulsionspolymerisation unter Anwendung eines Mehrstufen- oder Sequenzverfahrens herstellen. In der einfachsten Ausführungsform wird die elastomere Phase oder Komponente in einer ersten und die harte thermoplastische Phase oder Komponente in einer zweiten Stufe hergestellt. Die elastomere und die feste Phase können selbst auch mehrstufig polymerisiert werden. Man stellt zu diesem Zweck aus den Monomeren der Ausgangsstufe zusammen mit Initiatoren, Seife, dem Emulgator, Polymerisationsmodifikatoren, Kettenübertragungsmitteln und weiteren Stoffen das Gemisch der Ausgangsstoffe her und polymerisiert das Gemisch in konventioneller Weise, beispielsweise durch Erwärmen und Mischen der Emulsion, bis die Monomeren

109844/1592

BAD ORIGINAL

im wesentlichen verbraucht sind. Man gibt dann die Monomeren der zweiten und jeder folgenden Stufe zusammen mit geeigneten anderen Stoffen, wie Initiatoren, Seife u. dergl., zu und zwar in einer solchen Folge, daß die Polymerisation in jeder Stufe dann ausgelöst wird, wenn die Monomeren der vorgängigen Stufe im wesentlichen verbraucht sind. In jeder auf die erste Stufe folgenden weiteren Stufe werden der Initiator und die Seife gegebenenfalls in solcher Menge zugegeben, daß die Polymerisation auf der Oberfläche vorhandener Teilchen erfolgt und daß sich neue Teilchen oder "Keime" nicht in einem wesentlichen Ausmaß in der Emulsion bilden. Wenn die elastomere Phase des Copolymeren selbst auch durch eine mehrstufige Polymerisation gebildet wird, ist es zweckmäßig, das Aufpfropfmonomere und das hydrophile Monomere in der letzten Stufe oder in den letzten Stufen der Elastomerenherstellung zuzusetzen. Andererseits können diese Komponenten bei der Herstellung des Elastomeren vom Beginn seines Aufbaus ab zugegen sein, also praktisch in jeder Stufe zugegeben werden. Die Stufen können sich in ihrer Härte unterscheiden und von einem sehr weichen Elastomeren in der ersten Stufe bis zu einem harten Thermoplasten von größter Steifigkeit reichen. Sowohl bei der Herstellung der Elastomeren als auch der steifen Thermoplaste können in einer Stufe oder in allen Stufen Kettenübertragungsmittel zugegen sein und bei jeder Stufe oder allen Stufen in der Herstellung des Copolymeren können polyfunktionelle vernetzende Monomeren verwendet werden.

Wenn man die Polymerisation in mehreren aufeinanderfolgenden Stufen durchführt, so können dabei zusätzliche Stufen vorhanden sein, die nach ihrer Zusammensetzung und nach ihren Mengenverhältnissen eine Kombination der beiden Einzelphasen darstellen und Eigenschaften haben, die zwischen denen der Einzelphasen liegen.

2116653

Man führt die Polymerisation nach Verfahren durch, wie sie für die Emulsions- und Suspensionspolymerisation unter Verwendung konventioneller Stoffe, wie freie Radikale bildende Initiatoren, Seifen, Emulgatoren, Modifizierungsmittel verschiedener Art u. dergl. bekannt sind. Viele dieser Stoffe verwendet man gewöhnlich in der Form von Metallsalzen, im besonderen ihrer Alkalisalze. Es wurde festgestellt, daß sich aus der Verwendung von Kaliumsalzen, unter Ausschluß von Natriumsalzen aus dem Polymerisationssystem, in vielen Fällen bestimmte Vorteile ergeben. Besonders wenn die feste Phase des Endproduktes in hohem Maße aus Acrylverbindungen besteht, bewirkt die Verwendung der Kaliumsalze eine Verringerung der Trübung bei der Berührung mit Wasser. Es hat sich gezeigt, daß Kaliumsalze beim Waschen der Polymeren mit Wasser vollständiger entfernt werden können und daß die zurückbleibenden kleineren Mengen nicht die gleiche nachteilige Wirkung haben, die Natriumsalze hätten.

Man kann die Polymerisationsreaktion mit thermischen Initiatoren oder mit Redox-Systemen auslösen. Beispiele von thermischen Initiatoren sind die organischen Peroxide, wie Benzoylperoxid, substituierte Benzoylperoxide, Acetylperoxide, Lauroylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Di-tert.-butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butylperoxypivalat; Initiatoren vom Azotypus, wie Azo-bis-isobutyronitril; Persulfate, wie Natrium-, Kalium- oder Ammoniumpersulfat, und Peroxyphosphate, wie Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxyphosphat. Als Beispiele von Redox-Initiatoren seien Kombinationen von Hydroperoxiden, wie Wasserstoffperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, Diisopropylbenzylhydroperoxid u.a. mit einem Reduktionsmittel, wie Natrium-, Kalium- oder Ammoniumbisulfit, -metabisulfit oder -hydrosulfit, Schwefeldioxid, Hydrazin, Eisen-II-Salze, Isoascorbinsäure, Natriumformaldehydsulfoxalat u.a. genannt.

Als Emulgatoren oder Seifen sind für das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren beispielsweise die Alkali- und

109844/1592

BAD ORIGINAL

Ammoniumsalze der Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- und Aralkylsulfonate, -sulfate und Polyäthersulfate, sowie äthoxylierte Fettsäuren, Ester, Alkohole, Amine, Amide, Alkylphenole und komplexe Organophosphorsäuren und ihre Alkali- und Ammoniumsalze geeignet.

Es ist in vielen Fällen wünschenswert, dem Polymerisationsgemisch Mercaptane, Polymercaptane und Polyhalogenverbindungen als Kettenübertragungsmittel beizumischen.

Das Verbund-Copolymere nach der Erfindung besteht somit aus zwei diskreten und in ihren Komponenten verschiedenen Phasen, die an ihren Grenzflächen chemisch miteinander verbunden sind. Wegen der höchst komplexen Beziehungen zwischen den Komponenten ist es schwer, Angaben über die physikalischen Charakteristika der Phasen zu machen. Solche Angaben dürften zudem auch ohne Bedeutung sein. Wegen des Vernetzungsgrades der elastomeren Phase und ferner im Hinblick darauf, daß die restliche Ungesättigtkeit des Elastomeren an der Polymerisation teilnimmt, kann das Molekulargewicht nicht mit genügender Genauigkeit und folglich nicht in verwertbarem Maß bestimmt werden. Die harte Phase verbindet sich zum Teil chemisch mit dem Elastomeren, während ein anderer Teil der harten Phase unverbunden bleibt. Dieser unverbundene Teil der harten Phase hat, wie nach seiner Abtrennung vom Copolymeren ermittelt werden konnte, ein meßbares Molekulargewicht, das sich mit der Menge der harten Phase und nach der Art des Polymerisationsverfahrens ändert und im Bereich zwischen etwa 50 000 und 500 000 oder darüber liegt. Der Elastomerenteil hat im allgemeinen ein aus dem Verhältnis des Gewichtes des feuchten, mit Aceton extrahierten, unlöslichen Gels zum Gewicht des trockenen, mit Aceton extrahierten Gels errechnete Quellverhältnis (swelling ratio) von etwa 2 bis 12, während der nicht extrahierbare Teil des Copolymeren als Ganzes ein Quellverhältnis von etwa 6 bis 16 hat.

Das Mengenverhältnis zwischen der elastomeren und der thermoplastischen Phase kann in weiten Grenzen schwanken. Wenn das Copolymere, beispielsweise, von der Polymerisation kommend direkt verwendet werden soll, beispielsweise als Formmasse, so muß der harten Phase in einer oder mehreren Polymerisationsstufen Monomeres in einer ausreichenden Menge zugesetzt werden, daß in dem Copolymeren der harte Thermoplast den beabsichtigten Anteil ausmacht. In solchen Fällen wird, wenn die Schlagzähigkeit nur wenig verbessert werden muß oder soll, das Elastomere nur einen geringen Anteil in dem Copolymeren ausmachen, beispielsweise nur etwa 0,5 Gew.%. Häufiger jedoch wird man das Elastomere in größeren Anteilen verwenden, besonders dann, wenn das Verbund-Copolymere als Zusatzstoff zur Verbesserung der Schlagzähigkeit von anderen Stoffen, beispielsweise von einem harten Acrylthermoplasten von der gleichen Art wie die harte Phase des Copolymeren, verwendet werden soll. In diesen Fällen braucht man eine sehr viel geringere Menge der harten Phase an das Elastomere oder an dessen Oberfläche anzupolymerisieren. Dabei können so wenig wie nur etwa 16 Gew.% der harten Phase genügen. Jedoch verwendet man die harte Phase im allgemeinen bevorzugt in einer Menge von mehr als 20 Gew.% und mit besonderem Vorzug in einer Menge von mehr als etwa 25 Gew.%, bezogen auf die Menge des fertigen Copolymeren.

Der Grad des Verbundes zwischen der elastomeren Phase und der harten Phase hängt von einer Reihe von Faktoren ab, in erster Linie von dem Grad der von dem Aufpfropfmonomeren herkommenden Ungesättigtheit an der "Oberfläche" der elastomeren Phase beim Beginn der Polymerisation der harten Phase. Bei dem Verbund zwischen den Phasen kommt es in erster Linie nicht darauf an, in welchen prozentualen Ausmaß sich die gesamte harte Phase an die elastomere Phase bindet; es kommt vielmehr auf das relative Verhältnis der verbundenen harten zu der elastomeren Phase an. Als mit der elastomeren Phase verbundene Menge des Hartphasenmate-

2115553

rials gilt im Sinne der Erfindung die Gesamtmenge des Hartphasenmaterials in dem Verbundcopolymeren, abzüglich des Teils dieses Materials, der extrahiert werden kann. Man stellt die Menge des extrahierbaren Hartphasenmaterials dadurch fest, daß man wiederholt 0,5 g des Verbundcopolymeren mit jeweils 20 ml Aceton extrahiert, die in Aceton unlöslichen Bestandteile abtrennt und die Gewichtsänderung bestimmt. Der Grad des Verbundes bestimmt sich nach dem Verhältnis der Menge des verbundenen Hartphasenmaterials zu der Menge des Elastomeren. Für die Zwecke der Erfindung entspricht der untere Verbundgrad nach diesem Verhältnis der Zahl 0,20 oder 20%. Verbundgrade mit diesen Werten lassen sich mit den erfindungsgemäßen Massen erreichen. Bei Verbundgraden von weniger als 20% schwächen sich die Vorteile der Erfindung rasch ab. Sie gehen im wesentlichen verloren, wenn der Verbundgrad unter etwa 15% sinkt. Eine äußerste obere Grenze des Verbundgrades konnte nicht festgestellt werden, doch hat sich gezeigt, daß sehr hohe Grade, beispielsweise solche von mehr als 500%, besonders solche von mehr als 1000%, die Fließeigenschaften des Verbundcopolymeren und selbst die von Gemischen des Verbundcopolymeren mit anderen Stoffen nachteilig beeinflussen. Die extrem steifen und zähflüssigen Materialien können nur schwer verarbeitet werden.

Es ist an anderer Stelle davon gesprochen worden, daß die harte Phase an der Oberfläche der elastomeren Phase polymerisiert oder daß sie an die Oberfläche der elastomeren Phase anpolymerisiert wird. Wo eine solche Terminologie gebraucht wird, geschieht es selbstverständlich der Einfachheit wegen. Sie gibt die angedeuteten Vorgänge und Ergebnisse keineswegs exakt wieder. Wenn die Vorgänge bei dieser Polymerisation auch noch nicht so weit geklärt sind, daß die folgenden Darlegungen als verbindlich gelten können, so hat sich doch mit einiger Gewißheit ergeben, daß die Harphasenmonomeren in die Teilchen der Elasto-

merenphase eindringen, diese in einem bestimmten Maß aufquellen und im Innern der Teilchen polymerisiert werden. Da hierbei die Schlagzähigkeit in unerwünschter Weise beeinflusst wird, arbeitet man bevorzugt bei Polymerisationsbedingungen, die das Eindringen der Hartphasenmonomeren in die Elastomereenteilchen auf ein Mindestmaß reduzieren. Je schneller die Polymerisation der Hartphasenmonomeren erfolgt, desto kürzer ist die Zeit für ein Eindringen. Dementsprechend arbeitet man, um das Eindringen auf ein Mindestmaß zu reduzieren, bevorzugt mit verhältnismäßig großen Initiator Mengen, bei verhältnismäßig hohen Temperaturen und mit verhältnismäßig langsamer Zugabe der Hartphasenmonomeren. Selbst unter diesen Bedingungen kommt es in einem bestimmten Grad noch zu einem Eindringen, doch ist dies kein die Eigenschaften der Copolymeren bestimmender Faktor mehr. Es ist ferner theoretisch wünschenswert, daß die elastomere Phase von der harten Phase eingekapselt wird. Ob dies unter den genannten Bedingungen geschieht, konnte nicht festgestellt werden. Jedenfalls stehen die Bedingungen einem solchen Ergebnis nicht entgegen, mindestens dann nicht, wenn verhältnismäßig große Mengen der harten Phase verwendet werden.

Durch eine Steuerung der Polymerisationsvariablen kann man die Teilchengröße des Elastomeren in bekannter Weise verändern. Die Teilchengröße ist für die Erfindung von nicht geringer Bedeutung. Sie kann von etwa 500 Å oder weniger bis etwa 3000 Å reichen. Wenn eine besonders hohe Schlagzähigkeit gewünscht wird, verwendet man zweckmäßig relativ große Teilchen. Für die Herstellung von Formkörpern oder harten Platten mit hoher Schlagzähigkeit verwendet man daher bevorzugt eine Teilchengröße, die zwischen etwa 1300 und 2000 Å, vorzugsweise zwischen 1600 und 2000 Å liegt.

Für die Herstellung durchsichtiger Massen ist es wichtig, die Brechungsindizes der Phasen einander anzugleichen.

Man kann den Brechungsindex solcher Polymeren dadurch steuern, daß man die Mengen der verschiedenen Monomeren in ein ausgewogenes Verhältnis bringt.

Man kann das erfindungsgemäße Verbundcopolymere auch als Zusatzstoff verwenden und mit ihm die Schlagzähigkeit anderer harter Thermoplasten, im allgemeinen solcher von der gleichen Art wie die harte Phase des Copolymeren, zu modifizieren. In dieser Verwendung bildet das Verbundcopolymere vermöge seiner der harten Phase zuzuschreibenden ausgezeichneten Verarbeitbarkeit und guten Dispergierbarkeit gegenüber bekannten Produkten Vorteile. Ernsthafte Schwierigkeiten ergeben sich beim Zumischen eines elastomeren Additivs zu einem festen Thermoplasten aus der Klebrigkeit der bisher verwendeten elastomeren Stoffe. Das Copolymere nach der Erfindung ist dagegen nicht klebrig und seine Teilchen koaleszieren nicht unter normalen Verarbeitungsbedingungen. Das erfindungsgemäße Verbundcopolymere kann daher mindestens in einigen der Bedeutungen, in denen dieser Begriff verwendet wird, als ein "master-batch" des Elastomeren angesehen werden.

Da die elastomere Phase dem Verbundcopolymeren die Schlagzähigkeit verleiht, setzt man das Verbundcopolymere einem harten Thermoplasten in solcher Menge zu, daß das Elastomere in einer zweckdienlichen Menge, entsprechend den vorgängig gemachten Angaben vorliegt, wobei die harte Phase des Verbundcopolymeren zur Bestimmung der Mengenverhältnisse solcher Gemische als ein Teil der gesamten harten Phase angesehen wird.

Die Menge des Elastomeren in den aus dem erfindungsgemäßen Verbundcopolymeren und einem harten Thermoplasten bestehenden Gemischen variiert in weiten Grenzen in Abhängigkeit von der Art des Elastomeren, der Art des harten thermoplastischen Polymeren und den im Endprodukt gewünschten

physikalischen Eigenschaften. Im allgemeinen enthalten Formmassen, um deren Verarbeitungseigenschaften und physikalischen Eigenschaften bedeutend und in einem kommerziell interessanten Maß zu verbessern, mindestens 0,5 Gew.% des Elastomeren. In dem Maß wie der Elastomerenanteil 50 Gew.% überschreitet, verschlechtern sich bestimmte physikalische Eigenschaften der Kombination, so daß sie für eine praktische Verwendung nicht mehr in Frage kommt. Die von einer zu hohen Elastomerenkonzentration nachteilig geänderten physikalischen Charakteristika sind der Modul, die Klarheit, die Härte und das Schrumpfen bei hohen Temperaturen. Der Elastomeregehalt beträgt zweckmäßig 5 bis 50 Gew.%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.%, mit besonderem Vorzug 25 bis 30 Gew.% des Verschnittes.

Man kann das erfindungsgemäße Verbundcopolymere und das harte thermoplastische Material nach beliebigen bekannten Verfahren mischen. So kann man ein Gemisch aus beiden dadurch herstellen, daß man das Verbundcopolymere in dem Monomergemisch für die Herstellung des harten Thermoplasten suspendiert oder in einem sirupösen Gemisch aus Monomeren und Polymeren, aus dem man den gewünschten harten Thermoplasten erhält. Man kann ferner das Verbundcopolymere in Wasser oder einem organischen Medium emulgieren, suspendieren oder dispergieren und es in dieser Form in eine Vergußmasse einbringen, wobei das Wasser oder das organische Medium vor oder nach dem Eingießen in das harte thermoplastische Material entfernt werden kann. Man kann das aus dem Verbundcopolymeren und dem harten Thermoplasten bestehende Gemisch in einem Extruder, einer Mischwalze oder einer ähnlichen Vorrichtung zu einem als Formmasse verwendbaren dispersen Gemisch vermahlen. Weiter kann sowohl das Verbundcopolymere als auch der harte Thermoplast mit Wasser oder einem nicht-wäßrigen organischen Medium eine Emulsion, Suspension oder Lösung bilden und die beiden Komponenten können in dieser Form gemischt wer-

2116653

den. Man kann die Teilchen in diesem Fall durch Koagulation, Sprühtrocknung oder andere bekannte Verfahren aus dem Wasser oder dem organischen Medium isolieren und sie mit oder ohne Zwischentrocknung direkt verarbeiten. Ein weiteres geeignetes Verfahren, nach dem man das Copolymere und den harten Thermoplasten mischen kann, besteht darin, daß man das relativ trockene koagulierte oder durch Zerstäuben getrocknete Verbundcopolymere in dem unpolymerisierten Monomerengemisch des harten Thermoplasten suspendiert und das Monomerengemisch danach polymerisiert, wobei man den Thermoplasten im Gemisch mit dem Verbundpolymeren, das das Elastomere enthält, erhält. Die Masse wird dann granuliert und verarbeitet, z.B. in einem Extruder, einer Walzenvorrichtung oder einer Spritzgußmaschine. Man kann die aus Mischungen bestehenden Formmassen auch dadurch herstellen, daß man Emulsionen oder Suspensionen des harten Thermoplasten mit einem Latex des Verbundcopolymeren mischt, den man erhält, wenn man das Verbundcopolymere in Emulsion oder Suspension herstellt. Zur Erzeugung neuer Teilchen kann man hierbei weitere Emulgatoren oder Suspensionsmittel zusetzen. Das für die Herstellung des harten Thermoplasten verwendete Monomerensystem wird der Suspension direkt zugesetzt und polymerisiert. In dieser Weise werden das als Modifizierungsmittel dienende Verbundcopolymere und das harte thermoplastische Polymere in derselben Emulsion oder Suspension hergestellt. Man kann sie wie eine Eintopf-Formmasse waschen, isolieren und direkt verarbeiten.

Wenn man das erfindungsgemäße Verbundcopolymere mit einem harten Thermoplasten mischt, erhält man die besten Ergebnisse mit harten Acryl-Thermoplasten und harten Vinylhalogenid-Thermoplasten.

Für das Vermischen mit den erfindungsgemäßen Copolymeren ist die allgemein als harte Acrylpolymeren bekannte Klasse von harten Thermoplasten geeignet. Wie die harte Phase des

Verbundcopolymeren enthalten auch diese Polymeren eine Mehrheit, beispielsweise 50 bis 100%, von Alkylmethacrylateinheiten, vorzugsweise Methylmethacrylateinheiten. Jedoch hat diese Klasse von harten Acrylesterpolymeren eine unbefriedigende Schlagzähigkeit. Die Klasse der thermoplastischen Acrylpolymeren umfaßt die im allgemeinen beständige Acryl-Copolymeren, die kleinere Mengen (0 bis 10%) nicht-acrylische Einheiten enthalten, und Gemische aller Acryl-Polymeren, die kleinere Mengen von nicht-acrylischen Polymeren enthalten, so daß die Produkte in bekannter Weise gut ausgeglichene physikalische Eigenschaften besitzen. Als Acryleinheiten seien Alkyl- und Arylmethacrylate und Alkyl- und Arylacrylate genannt. Im Rahmen dieser Beschreibung schließt die Alkylgruppe die Cycloalkylgruppe, mit oder ohne zusätzlicher Alkylbrücke, und die Arylgruppe die Aralkylgruppe und die Alkarylgruppe ein. Alle diese Gruppen können substituiert oder unsubstituiert sein. Diese Acrylesterpolymeren haben eine Wärmeformbeständigkeit, die für Verwendungen allgemeiner Art oberhalb etwa 20° C, vorzugsweise oberhalb 50° C liegt. Die harten Thermoplasten nach der Erfindung sind Copolymeren aus 50 bis 100% eines Alkylmethacrylats, vorzugsweise Methylmethacrylat, 0 bis 50% eines oder mehrerer Comonomeren, beispielsweise andere Alkyl- und Arylmethacrylate, Alkyl- und Arylacrylate, Alkyl- und Arylacrylamide, substituierte Alkyl- und Arylmethacrylate und Alkyl- und Arylacrylate, wie die Halogen-, Alkoxy-, Alkylthio-, Cyanoalkyl-, Amino- und Alkylthiolester und andere Substitutionsprodukte, und 0 bis 10% anderen ungesättigten Monomeren, beispielsweise Acrylnitril, Methacrylnitril, Styrolmonomere, substituierte Styrolmonomere, Vinyl-ester, Vinyläther, Vinylamide, Vinylketone, Vinylhalogenide und Olefine. Da das genannte Comonomerensystem weicher ist, verwendet man es in geringerer Menge, damit die erwünschten Festigkeitscharakteristika nicht verloren gehen.

Als harte Polyvinylhalogenid-Thermoplasten seien, ohne Beschränkung auf diese Aufzählung, Polyvinylchlorid, Copolymere des Vinylchlorids, Vinylchloridpolymere mit modifizierenden Verbindungen, halogeniertes Polyvinylchlorid und plastifizierte Vinylchloridzubereitungen genannt. Der Zusatz der erfindungsgemäßen Copolymeren zu Polyvinylhalogenid-Zubereitungen bewirkt, ohne daß dabei die physikalischen Charakteristiken bei normalen Gebrauchstemperaturen merklich beeinträchtigt werden, eine Reihe von Verbesserungen, beispielsweise ein leichteres und nicht-laminaires Fließen bei den Schmelztemperaturen, d.h. bei den Temperaturen, bei denen die Massen verarbeitet und verformt werden, ein vermindertes Quellen im Werkzeug, eine erhöhte Schlagzähigkeit und Zugfestigkeit bei extrudierten Polyvinylchloridplatten, verbesserte mechanische Eigenschaften bei plastifizierten Vinylverbindungen, sowie ausgezeichnete Quelleigenschaften im Werkzeug bei der Extrusion (swell properties on extrusion) und gute Eigenschaften unter Witterungsbedingungen.

Das Molekulargewicht der Polymeren in den Polyvinylchlorid-Zubereitungen und die Verteilung des Molekulargewichts sind für die Ziele, Zwecke und Ergebnisse der Erfindung nicht wesentlich. Für Zwecke allgemeiner Art verwendet man im allgemeinen Polyvinylchlorid mit Fikentscher K-Werten im Bereich von 40 bis 95'. Man bestimmt den K-Wert nach Fikentscher nach der Gleichung

$$\frac{\log \eta_{rel}}{C} = \frac{75 \times 10^{-6} K^2}{1 + 1,5 \times 10^{-3} KC} + 10^{-3} K,$$

in der C eine konstante Konzentration eines Polymeren in einem Lösungsmittel bezeichnet, die einem Verhältnis von 0,5 g zu 100 ml entspricht, und in der η die relative Viskosität in Cyclohexanon bei 25° C und K den Fikentscher-Wert bezeichnen.

Man kann die erfindungsgemäßen Copolymeren, gleichgültig ob man sie als Zusatzstoffe für harte Thermoplasten oder für sich allein verwenden will, nach geeigneten Verfahren zu Endprodukten von ausgezeichneter Qualität verarbeiten. Diesen ist neben einer ausnehmend hohen Schlagzähigkeit eine geringe Ausgangstrübung, eine verminderte Empfindlichkeit gegen Witterungseinflüsse und vor allem eine geringere Anfälligkeit für ein stärkeres Trübwerden bei längerer Berührung mit Wasser eigen. Man kann aus den Produkten freitragende Filme, feste Platten und gepreßte oder extrudierte Gegenstände von hoher Qualität herstellen. Die Kombination der vorteilhaften Merkmale der erfindungsgemäßen Materialien erweist sich besonders dann als nützlich, wenn die Umgebungsbedingungen eine hohe Schlagzähigkeit und ein gutes Verhalten gegen Witterungseinflüsse verlangen und wenn die Berührung mit Wasser sich vom Verwendungszweck her ergibt. Hierunter fallen praktisch alle Verwendungen im Freien, beispielsweise als Beleuchtungseinrichtungen, Schilder, Schaustücke u. dergl.

Es ist üblich, Massen von der erfindungsgemäßen Art Verbindungen und Stoffe zuzusetzen, die sie stabilisieren und ihren Abbau durch den Einfluß von oxidierenden Mitteln, Wärme und ultraviolettem Licht verhindern. Solche Maßnahmen liegen im Rahmen der Erfindung. Daher arbeitet man auch in die erfindungsgemäßen Verbundcopolymeren und in Gemische aus ihnen und anderen Stoffen gewöhnlich geeignete Stabilisatoren ein. Man kann die Stabilisatoren in jeder Stufe des Verfahrens zusetzen, nach dem das Copolymere und/oder die Stoffe, mit denen man das Copolymere mischt, hergestellt werden, d.h. von der Polymerisation der Ausgangskomponenten ab bis zur Endstufe, in der das Endprodukt hergestellt wird. Bevorzugt setzt man die Stabilisatoren den Polymeren in einer frühen Stufe ihrer Entstehung zu, um zu verhindern, daß der Abbau bereits dann beginnt, wenn man das Material noch nicht geschützt hat. Man setzt die Stabi-

lisatoren daher bevorzugt, wenn möglich, während des Polymerisationsverfahrens oder dem aus der Polymerisation erhaltenen Polymerenlatex zu.

Als Oxydations- und Wärmestabilisatoren verwendet man für die erfindungsgemäßen Materialien solche, die allgemein für Additionspolymere verwendet werden. Als Beispiele seien sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, Phosphite, substituierte Abarten dieser Verbindungen und Gemische hieraus genannt.

Auch als Ultraviolettlicht-Stabilisatoren kann man Stabilisatoren verwenden, wie sie für Additionspolymere gebräuchlich sind. Als Beispiele seien verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole, Benzophenone u. dergl. genannt.

Man kann den erfindungsgemäßen Materialien neben den genannten noch weitere Zusatzstoffe beimischen. Genannt seien Schmiermittel, wie Stearinsäure, Stearinalkohol, Eicosanol u.a.; Farbstoffe, wie organische Farbstoffe, beispielsweise Anthrachinonrot u. dergl., organische Pigmente und Farblacke, beispielsweise Phthalocyaninblau u. dergl., und anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Cadmiumsulfid u. dergl.; Füllstoffe und Streckmittel in Teilchenform, wie Ruß, amorphe Kieselerde, Asbest, Glasfasern, Magnesiumcarbonat u. dergl. und Weichmacher, wie Dioctylphthalat, Dibenzylphthalat, Butylbenzylphthalat, Kohlenwasserstofföle u. dergl. können ebenfalls zugegeben werden.

Wenn zur Verwendung als Zusätze vorstehend nur wenige Stoffe genannt werden, so sollen weitere nicht ausgeschlossen sein. Die Aufzählung hat daher nur beispielhaften Charakter. Man kann grundsätzlich jede Art von Zusatzstoffen verwenden, die einschlägig bekannt und gebräuchlich und sowohl für die spezielle Art der erfindungsgemäßen Materialien als

auch im Hinblick auf deren Verwendungszwecke geeignet sind.

Man kann diese Stoffe den erfindungsgemäßen Materialien in jeder Stufe ihrer Herstellung nach bekannten Verfahren und in allgemein gebräuchlichen Mengen zusetzen. Die Zusatzstoffe haben indes für die Erfindung keine besondere Bedeutung. Sie sind daher nicht erfindungswesentlich.

Die Erfindung wird in den folgenden, für den Fachmann als Handreichung gedachten Ausführungsbeispielen näher beschrieben. Die in den Beispielen genannten Teile und Prozentsätze sind, wenn nichts anderes gesagt ist, Gewichtsteile und Gewichtsprozent.

Beispiel 1

Man stellt eine Reihe von Elastomeren-Zubereitungen her, um zu zeigen, welchen Nutzen die Erfindung bei der Herstellung von hochschlagzähen, harten Thermoplasten mit geringer Trübungsneigung hat. Man variiert die Zubereitungen, um zu zeigen, welche Wirkung (1) der Zusatz eines Aufpfropfmonomeren zu dem Polymerisationsgemisch des Elastomeren und (2) die Gegenwart von hydrophilen Comonomeren in dem Elastomeren haben.

Man stellt die Elastomeren-Zubereitungen wie folgt her:

Man emulgiert den Monomerenansatz des Elastomeren unter Verwendung eines Alkalisalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure als Emulgator. Man polymerisiert zur Bildung eines "Keims" etwa 20% des Monomerenansatzes mit einem Alkalipersulfat bei erhöhter Temperatur. Dann setzt man den Rest des Monomerenansatzes des Elastomeren, in den man gegebenenfalls weitere Monomeren einbringt, zu und polymerisiert den Gesamtansatz im wesentlichen zu Ende, wobei man die Seifen- oder Emulgatorkonzentration derart steuert, daß sich neue Teilchen

nicht in einem bedeutenden Maß bilden. Man hält das entstandene Polymere in emulgierter Form und polymerisiert auf die Teilchen eine zusätzliche Menge geeigneter Monomeren auf, so daß in einer folgenden Stufe ein harter Thermoplast entsteht. Man isoliert das in Aufeinanderfolge aus dem polymerisierten Elastomeren und dem harten Thermoplasten gebildete Copolymere aus der Emulsion durch Verdunsten und trocknet es unter vermindertem Druck. Mit der Keimtechnik ist es möglich, die Teilchengröße wirksam zu steuern; jedoch ist sie nur bei der Herstellung relativ großer Teilchen erforderlich. Für die Herstellung kleiner Teilchengrößen kann man mit einer Einstufen-Polymerisation des Elastomeren arbeiten.

Man mischt das Verbundcopolymere mit einem geeigneten harten Thermoplasten auf einer Mischwalze derart, daß das Gemisch 30% des Elastomeren enthält, und verpreßt das Gemisch dann zu einer Platte. Man bestimmt die IZOD-Kerbschlagzähigkeit und die Anfangstrübung und setzt die Platte dann während einer gehörig langen Zeit bei 50° C einer 100%igen relativen Feuchtigkeit aus, wonach man die Trübung wieder mißt.

Man stellt sechs verschiedene Zubereitungen her und prüft sie nach dem beschriebenen Verfahren. Die Ergebnisse sind in Tabelle I wiedergegeben. Alle in diesem Beispiel verwendeten Elastomeren enthalten eine größere Menge Butylacrylat, eine kleinere, aber nicht unbedeutende Menge Styrol und eine kleinere Menge 1,3-Butylenglykoldiacrylat. In der Tabelle I sind diese Zusätze der Einfachheit halber mit BA, S und BDA bezeichnet. Andere Zusätze und ihre Kurzbezeichnungen in der Tabelle sind Allylmethacrylat (ALMA), Acrylnitril (AN), Hydroxyäthylacrylat (HAA), Methacrylamid (MAM), Methylmethacrylat (MMA) und Äthylacrylat (AA). Die Tabelle enthält weiterhin Angaben über die Prozentsätze der Komponenten des Elastomeren. Die Grundbestandteile des Elasto-

meren, nämlich BA, S, hydrophiles Monomeres und MMA machen insgesamt 100 Gewichtsteile aus. Andere Zusätze sind, auf die Grundbestandteile bezogen, in Gewichtsprozent angegeben. Auf diese Weise sind Änderungen in der Zusammensetzung leicht erkennbar. Außerdem sind die Zusammensetzung und die Mengen der Einfachheit halber in abgekürzter Form angegeben. Die Komponenten jeder einzelnen Phase sind in der Kopfleiste der Tabelle genannt; hierbei sind die Komponenten jeder einzelnen Phase durch einen kleineren Abstand, die Komponenten verschiedener Phasen durch einen größeren Abstand voneinander getrennt. Die modifizierenden Zubereitungen bzw. Verbundcopolymeren werden insgesamt nach dem Keimverfahren hergestellt; jedoch werden nur BA, S und BDA der keimbildenden Ausgangsemulsion zugesetzt. Andere Komponenten des Elastomeren werden in der zweiten Polymerisationsstufe zugesetzt. Die Bedingungen werden so gesteuert, daß man eine mittlere Teilchengröße von etwa 1900 Å erhält.

T A B E L L E I

Ver- such	Zusammensetzung des Verbund- copolymeren		harter Thermo- plast	Trübung, %, ASTM D-1003-61		1/8" Izod	
	BA	S		100% RH	50° C	Kerbschlag- zähigkeit	(ft.-lb./in. of notch) ASTM D-256- 56 (A)
	MMA/AA		$M_v \times 10^{-3}$	anfang- lich	24 Std.	48 Std.	120 Std.

	BA	S	BDA	AIMA	X	MMA
1	57,4	12,6	0,35	---	-	30
2	57,4	12,6	0,35	0,3	3,5AN	30
3	54,6	11,9	0,35	---	3,5AN	30
4	52,5	10,5	0,35	---	7,0AN	30
5	56,4	12,6	0,35	0,3	1,0HAA	30
6	56,7	12,6	0,35	0,14	0,7MAM	30

10,0	31,6	-	48,6	-	1,1
4,5	8,7	-	13,8	-	0,7
5,9	5,9	8,0	-	17,9	-
4,9	5,7	8,3	-	21,7	-
8,2	8,2	9,2	10,2	-	1,3
5,0	-	4,5	-	5,6	1,4

X bezeichnet ein hydrophiles Monomeres.

M_v bezeichnet das durch Lösungsviskosität bestimmte Molekulargewicht.

2116653

Aus der Tabelle geht deutlich die nutzbringende Wirkung hervor, die man nach der Erfindung durch die Verwendung eines Aufpfropfmonomeren und eines hydrophilen Monomeren erzielt. Im Versuch 1, bei dem der elastomeren Phase weder ein Aufpfropfmonomeres noch ein hydrophiles Monomeres zugesetzt worden ist, ergeben sich die bisher bekannten wenig befriedigenden optischen Eigenschaften, d.h. das Produkt hat schon eine hohe Anfangstrübung. Dagegen läßt Versuch 2 die bedeutende Verbesserung der Klarheit durch die Verwendung eines Aufpfropfmonomeren erkennen. Die Versuche 3 und 4 zeigen die durch den Zusatz von hydrophilen Monomeren erzielten Ergebnisse. Die Ergebnisse, die durch die Kombination der beiden Zusätze erzielt werden, sind in den Versuchen 5 und 6 dargestellt. Aus diesen beiden Versuchen gehen die durch die Erfindung erzielbaren Verbesserungen deutlich hervor.

Wie zu ersehen ist, ist das Molekulargewicht des mit dem Verbundcopolymeren kombinierten harten Thermoplasten von Versuch zu Versuch verschieden. Diese Verschiedenheit schließt jedoch einen direkten Vergleich der Ergebnisse nicht aus, weil die in Frage stehenden Eigenschaften innerhalb des Bereichs der hier in Betracht kommenden Molekulargewichte nicht wesentlich schwanken.

Beispiel 2

Man stellt eine Reihe weiterer Elastomeren-Zubereitungen her, um die Wirkung anderer hydrophiler Monomeren zu demonstrieren und zu zeigen, welche Vorteile sich aus dem Zusatz eines hydrophilen Monomeren zu dem Teil eines gegebenenfalls verwendeten harten Thermoplasten ergeben, der an die elastomeren Teilchen anpolymerisiert wird. Man arbeitet in der gleichen Weise wie in Beispiel 1, um zu einem Copolymeren mit einer mittleren Teilchengröße von etwa 1900 Å zu gelangen, und verwendet in jedem Fall den gleichen harten Thermoplasten. Die Ergebnisse sind in der Tabelle II wieder-

gegeben. Für diese Tabelle gelten dieselben Anmerkungen, wie sie zu Tabelle I gemacht worden sind. Als weitere Stoffe werden Hydroxyäthylmethacrylat (HÄMA) und Acrylamid (AM) verwendet.

TABELLE II

Ver- Zusammensetzung des Verbund -
such copolymeren

harter Thermo- plast	Trübung % (1)	1/8" Izod
MMA/AA $M_v \times 10^{-3}$	100 % RH- 50°C	Kerbschlag-
	Anfäng- 24 48 72	120 Zähigkeit
	lich Std.Std. Std.	(ft.-lb./in.
		of notch)

BA/S /BDA/ALMA/X//MMA/X

1	56,4/12,6/0,35/0,30/1,0 HAA//30/-	96/4	210	8,2	8,2	9,2	10,2	-	1,3
2	57,4/12,6/0,35/0,30/-//30/2,5 HAMA	96/4	210	8,2	8,8	11,0	10,7	-	1,4
3	56,4/12,6/0,35/0,30/1,0 HAMA//30/-	96/4	210	6,9	7,5	8,4	8,4	10,1	1,4
4	56,4/12,6/0,35/0,30/1,0 HAMA//29/1,0 HAMA	96/4	210	3,2	2,9	4,1	-	4,8	1,0
5	56,7/12,6/0,35/0,28/0,70AM//29/1,0 HAMA	96/4	210	6,6	5,1	5,8	-	7,1	1,8

X bezeichnet ein hydrophiles Monomeres

M_v bezeichnet das durch Lösungsviskosität bestimmte Molekulargewicht

(1) s. Tabelle I

2116653

109844/1592

Beispiel 3

Mit den Versuchen nach Tabelle III soll die Wirkung weiterer hydrophiler Monomeren gezeigt werden. Als hydrophile Monomeren werden hierbei Methacrylamid (MAM), N-Isopropylacrylamid (NIPAM) und Hydroxypropylmethacrylat (HPMA) verwendet. Auch für diese Tabelle gelten im zutreffenden Maße die Anmerkungen zur Tabelle I.

TABELLE III

Ver- such	Zusammensetzung des Verbund- copolymeren	harter Thermo- plast	Trübung, % (1)	Izod			
				MMA/XA	M _v X 10 ⁻³	anfäng- lich	24 Std. Std. Std. Std.

BA/S/BDA/ALMA/X/MMA

1	56,7/12,6/0,35/0,14/0,7	MAN/30	96,4	210	2,9	-	-	3,5	-	1,6
2	56,7/12,6/0,35/0,14/0,7	NIPAM/30	96/4	210	2,8	-	-	4,0	-	1,2
3	56,4/12,6/0,35/0,14/1,0	HPMA/30	96,4	210	7,3	-	-	8,0	-	1,5

109844/1592

X bezeichnet ein hydrophiles Monomeres von der genannten Art

M_v bezeichnet das durch Lösungsviskosität bestimmte Molekulargewicht

(1) s. Tabelle I

2116653

Beispiel 4

Man stellt nach dem Verfahren des Beispiels 1 ein Copolymeres von der folgenden Zusammensetzung her:

Butylacrylat	55,7
Styrol	12,8
Butylenglykoldiacrylat	0,35
Allylmethacrylat	0,14
Hydroxypropylmethacrylat	1,0
Äthylthioäthylmethacrylat	0,5
Methylmethacrylat	28,5
Methylacrylat	1,5

Man führt die Polymerisation nach Beispiel 1 derart in Stufen durch, daß der als "Keim" dienende Ansatz eine Teilmenge von allen in der Elastomerenphase verwendeten Monomeren, nämlich des Butylacrylats, des Styrols, des Butylenglykoldiacrylats, des Allylmethacrylats, des Hydroxypropylmethacrylats und des Äthylthioäthylmethacrylats ist. Der Rest dieses Monomerenansatzes wird der Grundemulsion in einer zweiten Stufe zugegeben. Man gibt, wenn die Polymerisation der anderen Monomeren im wesentlichen zu Ende geführt ist, das Methylmethacrylat und das Methacrylat zur Bildung eines harten Thermoplasten in einer weiteren Stufe zu. Man unterwirft dann den aus der Polymerisation erhaltenen Latex einer Sprühtrocknung. Das in fester Form erhaltene Verbundcopolymer hat eine mittlere Teilchengröße von 2200 Å.

Man arbeitet das Verbundcopolymer in solcher Menge in zwei Sätze von je drei Proben eines harten Acrylthermoplasten ein, daß der Anteil des Elastomeren 20 bzw. 30% der Gesamtmasse ausmacht. (Die Methylmethacrylat/Methylacrylat-Stufe des Verbundcopolymeren gilt hierbei nicht als Teil des Elastomeren, sondern als Teil des harten Thermoplasten.) Man prüft das Gemisch aus harter Phase und Verbundcopolymer anhand der Proben dann auf seine physikalischen Ei-

enschaften. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind zusammen mit den Werten für die nicht-modifizierten harten Thermoplasten in der Tabelle IV wiedergegeben. Die drei harten Thermoplasten, in der Tabelle IV mit A, B und C bezeichnet, haben die folgenden Zusammensetzungen und Eigenschaften:

- A: 95,6% Methylmethacrylat, 4,4% Äthylacrylat;
transparent, farblos, $M_v = 110\ 000$;
- B: 99,0% Methylmethacrylat, 1,0% Äthylacrylat;
transparent, farblos; $M_v = 110\ 000$;
- C: 96,5% Methylmethacrylat, 3,5% Äthylacrylat;
transparent, farblos; $M_v = 155\ 000$.

In der Tabelle IV bezeichnet TWLT die ASTM-Norm für die gesamte Lichtdurchlässigkeit (total white light transmittance) und die Bruchdehnung bezieht sich auf die Mikrozugfestigkeitswerte (microtensile values) nach ASTM D-228-69, Stab Typ L bei 0,03 inch/min. Die Abkürzung VHIT Impact bezeichnet die veränderlichen Hochschlagzähigkeit (high impact tensile values), die mit dem im Handel erhältlichen Prüfapparat der Gardner Laboratories, Bethesda, Maryland, erhalten werden. Bei dieser Prüfmethode läßt man ein 0,9 oder 1,8 kg schweres Stahlgewicht aus wechselnder Höhe auf ein mit dem Prüfstück in Verbindung stehenden Pfeil (dart) fallen. Der erhaltene Wert bezeichnet, in inch/lb gemessen, die Kraft, bei der ein 50%iger Bruch eintritt. Die übrigen Prüfungen werden nach ASTM Standardmethoden durchgeführt.

TABELLE IV

Versuch	<u>1</u>		<u>2</u>		<u>3</u>		<u>4</u>		<u>5</u>		<u>6</u>	
Acryl-Thermoplast	<u>A</u>		<u>B</u>		<u>C</u>		<u>A</u>		<u>B</u>		<u>C</u>	
AA-Gehalt(%) d. Acryl-Thermoplasten	4,4		1,0		3,5		4,4		1,0		3,5	
Elastomeregehalt (%)					30		30		30		20	
Kerbschlagzähigkeit bei 23°C (Izod impact notched) (ft.-lb./in. notch)	0,32		0,36		0,31		1,3		1,6		1,0	
gefräste Kerbe von 1/8"												
eingepreßte Kerbe von 1/8"	0,22		0,33		0,26		1,1		1,0		0,9	
Zug-Schlag-Zähigkeit bei 23°C (Tensile impact) (ft./lb./inch)	31,5		31,7		26,7		56,0		53,3		68,0	
VHIT Schlagzähigkeit (in.-lb) bei 23°C	2,5		2,5		2,5		60		61		102	
VHIT Schlagzähigkeit (in.-lb) bei 0°C							55		53		84	
Festigkeitseigenschaften							15		20		30	
Bruchdehnung (%)	3,89		7,82		8,3		69		61		87	
Zugfestigkeit (psi)	9781		9936		8874		5310		5490		5310	
Modul (psi x 10 ⁻⁵)	4,49		4,49		4,38		2,31		2,33		2,35	
Biegeeigenschaften	11849		14410		13155		7500		7800		7900	
max. Biegespannung (psi)												
Modul (psi x 10 ⁻⁵)	4,52		4,47		4,64		2,37		2,41		2,35	
											2,95	
											3,08	
											3,03	

T A B E L L E IV (Fortsetzung)

Versuch	A	B	C	1 A	2 B	3 C	4 A	5 B	6 C
Acryl-Thermoplast									
Formbeständigkeit in der Wärme (264 psi) bei 0° C	82	81	86	73	79	79	80	83	80
Vicat-Erweichungstemperatur, 0° C	99	96	97	95	100	97	99	104	99
optische Eigenschaften									
1. anfänglich									
TWIT, %	92,0	91,9	92,0	86,1	86,0	87,8	87,9	87,2	87,8
Trübung, %	2,0	2,3	1,8	5,5	6,5	4,8	3,4	4,0	4,1
2. nach 48 Stunden bei 100% relativer Feuchtigkeit (R.H.) und 50° C									
TWIT, %	92,1	91,7	91,8	83,0	82,1	85,5	85,5	83,9	85,6
Trübung, %	1,6	1,7	1,4	7,1	8,2	7,3	5,4	6,2	6,1
3. nach 72-stündigem Erholen bei Zimmertemperatur									
TWIT, %	92,2	91,9	91,7	85,4	84,8	87,3	87,4	85,8	87,1
Trübung, %	1,8	1,8	1,5	7,5	8,4	8,1	4,8	6,1	6,4

Beispiel 5

Man stellt ein Verbundcopolymeres nach der Erfindung wie folgt her:

Man bereitet aus

55,70	Gewichtsteilen	Butylacrylat
12,80	"	Styrol
0,35	"	Butylendiacylat
0,14	"	Allylmethacrylat
1,00	"	Hydroxypropylmethacrylat und
0,50	"	Äthylthioäthylmethacrylat

eine Emulsion zu und stellt hieraus in einer ersten Stufe durch Polymerisation ein Elastomeres her. Wenn die Monomeren der ersten Stufe im wesentlichen verbraucht worden sind, polymerisiert man eine aus

28,5	Gewichtsteilen	Methylmethacrylat und
1,5	"	Methylacrylat

bestehende harte Phase in einer zweiten Stufe an die Oberfläche des Erststufen-Elastomeren an.

Man setzt den auf diese Weise erhaltenen Verbundcopolymerenlatex dem geschmolzenen harten Thermoplasten A nach Tabelle IV in einem unter erhöhtem Druck gehaltenen Schneckenextruder (starved-screw devolatilizing extruder), der für die Entfernung von flüchtigen Bestandteilen geeignet ist, direkt in einer Menge zu, daß das Gemisch 30% der elastomeren Phase enthält. Wasser wird aus dem Gemisch in der flüssigen Phase entfernt. Eine kleinere Menge Restwasser und nicht-polymerisierte Monomere werden unter vermindertem Druck im Zylinder des Extruders entfernt. Das Gemisch wird dann extrudiert und zu einer körnigen Formmasse zerkleinert. Aus einem Teil dieses Formpulvers stellt man Platten her. Diese haben die in der Tabelle V genannten Eigenschaften.

Tabelle V

	<u>harter Thermoplast</u>	<u>Gemisch</u>
Kerbschlagzähigkeit bei 23° C (Izod impact notched) (ft./lb./inch)		
gefräste Kerbe von 1/8"	0,32	1,8
eingepreßte Kerbe von 1/8"	0,22	1,6
Zug-Schlag-Zähigkeit bei 23° C (ft./lb./inch ²)	31,5	56,0
Festigkeitseigenschaften		
Bruchdehnung (%)	3,9	40 - 50
Zugfestigkeit (psi)	9780	4850
Modul (psi x 10 ⁻⁵)	4,49	2,12
Biegeeigenschaften		
max. Biegespannung (psi) (Max. stress)	11850	7250
Modul (psi x 10 ⁻⁵)	4,52	2,27
Formbeständigkeit in der Wärme (264 psi), °C	82	71
optische Eigenschaften		
TWLT (%)	92,0	90,0
Trübung (%)	2,5	4,0

Man extrudiert und verbläst eine weitere Menge des Formpulvers zu einem freitragenden Film von 0,254 mm Stärke. Der Film hat die folgenden Eigenschaften:

Festigkeitseigenschaften

Reißdehnung (%) (break strain)	30
Reißfestigkeit (break stress), 10 ³ psi	4,8

Elastizitätsmodul, 10^5 psi	2,4
Brucharbeit (work to rupture), 10^3 inch-lb./inch ³	1,5
<u>Falzfestigkeit</u> (Fold Endurance)	
Anzahl der Prüfgänge vor dem Brechen, $\times 10^3$	0,4
Sprödigkeitstemperatur	- 1° C
<u>Trübung (%)</u>	
anfänglich	4
nach 7-tägigem Eintauchen in Wasser bei 43° C	4
nach 16-stündigem Erholen bei Umgebungsbedingungen	4

Beispiel 6

Man stellt ein Verbundcopolymeres nach der Erfindung auf die in Beispiel 5 beschriebene Weise her mit dem Unterschied, daß man die für die Polymerisation in der harten zweiten Phase verwendeten Monomeren in solcher Menge zusetzt, daß das Copolymere 30% der elastomeren Phase enthält. Man gibt den entstandenen Latex unter Druck in einen Schneckenextruder von der in Beispiel 5 verwendeten Art und entfernt das wäßrige Medium in der flüssigen Phase bei erhöhtem Druck. Das erhaltene Formpulver unterscheidet sich nach seiner Verarbeitung zu Endprodukten nicht stark in seinen Eigenschaften von dem nach Beispiel 5 erhaltenen Formpulver.

Beispiel 7

Man gibt den Verbundcopolymerenlatex nach Beispiel 5 nach dem im Beispiel 5 beschriebenen Verfahren mit einem harten Thermoplasten im geschmolzenen Zustand zusammen, der aus 62% Methylmethacrylat, 20% Butylacrylat, 12% Äthylacrylat und 6% Isobornylmethacrylat besteht und ein Molekulargewicht

von etwa 165 000 hat. Das erhaltene Formpulver hat stark verbesserte Schlagfestigkeitseigenschaften und eine Anfangstrübung, die sich bei der Berührung mit Wasser nur wenig verstärkt.

Beispiel 8

Man stellt ein Verbundcopolymeres nach der Erfindung in einem Dreistufenverfahren her. Von den drei Stufen weist die zweite Eigenschaften auf, die in der Mitte zwischen den Charakteristika der elastomeren Phase und der harten dritten Phase liegen. Für die Herstellung verwendet man, nach den Stufen unterschieden, in Gewichtsteilen die folgenden Monomeren:

Erste Stufe

Butylacrylat	31,4
Styrol	4,5
Äthylthioäthylmethacrylat	0,5
Butylendiacylat	0,18
Allylmethacrylat	0,07

Zweite Stufe

Styrol	28,6
Butylacrylat	5,0
Divinylbenzol	0,3
Allylmethacrylat	0,07

Dritte Stufe

Methylmethacrylat	18,0
Styrol	10,5
Methylacrylat	1,5

Man stellt aus dem Monomerenansatz der ersten Stufe unter Verwendung des Kaliumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure

als Emulgator eine wäßrige Emulsion her und polymerisiert sie unter Verwendung des aus Diisopropylbenzolmonohydroperoxid und Natriumformaldehydsulfoxalat bestehenden Redox-Initiators zu einem Latex aus elastomeren Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße von etwa 1300 Å. Man setzt die Monomeren der zweiten Stufe sodann zu und stellt die Konzentration des Emulgators so ein, daß die Dispersion der Stoffe erhalten bleibt, aber neue Teilchen in beträchtlichem Maße gebildet werden. Die Monomeren der zweiten Stufe werden dann mit dem gleichen Redox-Initiatorenpaar im wesentlichen zu Ende polymerisiert. Schließlich gibt man die Monomeren der dritten Stufe zu der Polymeren-Emulsion hinzu, indem man zugleich den Emulgator und die Initiatorbestandteile in geeigneter Weise einstellt, und polymerisiert, um die harte dritte Phase herzustellen. Man unterwirft den aus der Dreistufenpolymerisation erhaltenen Latex einer Sprühtrocknung und gewinnt auf diese Weise das feste Verbundcopolymer in Teilchenform. Es hat eine mittlere Teilchengröße von etwa 1600 Å.

Man arbeitet das erhaltene Verbundcopolymer in solcher Menge in ein aus Methylmethacrylat und Styrol (MMA/S = 65/35) bestehendes hartes thermoplastisches Copolymeres mit einem Molekulargewicht von etwa 120 000 ein, daß das Gemisch 15% des Elastomeren enthält, wobei die zweite und dritte Stufe des Verbundcopolymeren als Teil des harten thermoplastischen Materials betrachtet werden. Man prüft die erhaltene Masse dann in weitem Maß auf ihre physikalischen Eigenschaften. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind zusammen mit den entsprechenden Werten für den unmodifizierten harten Thermoplasten in der Tabelle VI verzeichnet.

Tabelle VI

	<u>harter Thermoplast</u>	<u>Gemisch</u>
Kerbschlagzähigkeit bei 23° C (Izod impact notched) (ft./lb./inch		
gefräste Kerbe von 1/8"	0,40	1,0
eingepreßte Kerbe von 1/8"	0,30	0,8
Zug-Schlag-Zähigkeit bei 23° C (ft./lb./inch ²)	35,0	48,0
<u>Festigkeitseigenschaften</u>		
Bruchdehnung (%)	4,5	5,5
Zugfestigkeit (psi)	10 000	5100
Modul (psi x 10 ⁻⁵)	4,6	2,31
<u>Biegeeigenschaften</u>		
max. Biegespannung (psi)	12 250	7500
Modul (psi x 10 ⁻⁵)	4,30	2,17
Formbeständigkeit in der Wärme (264 psi), °C	85	78
<u>optische Eigenschaften</u>		
TWLT (%)	90	89
Trübung (%)	3,0	5,0
nach 48 Stunden bei 100% relativer Feuchtigkeit und 50° C		
TWLT (%)	90,2	87
Trübung (%)	3,1	6,0
nach 72-stündigem Erholen bei Zimmertemperatur		
TWLT (%)	90,1	88
Trübung (%)	2,9	5,4

Beispiel 9

Man stellt auf die gleiche Weise wie in Beispiel 8 ein Dreistufen-Verbundcopolymeres her, hält es aber nach Beendigung des Herstellungsverfahrens in emulgierter Form. Für die Herstellung des Verbundcopolymeren verwendet man, nach den Stufen unterschieden, in Gewichtsteilen die folgenden Monomeren:

Erste Stufe

Butylacrylat	35,6
Styrol	4,5
Äthylthioäthylmethacrylat	0,5
Butylendiacylat	0,2
Allylmethacrylat	0,08

Zweite Stufe

Styrol	24,4
Butylacrylat	5,0
Divinylbenzol	0,3
Allylmethacrylat	0,06

Dritte Stufe

Methylmethacrylat	21,0
alpha-Methylstyrol	7,5
Methylacrylat	1,5

Man gibt den Verbundcopolymerenlatex direkt zu einem aus den folgenden Monomeren-Komponenten bestehenden geschmolzenen harten thermoplastischen Polymeren:

Methylmethacrylat	73,0
alpha-Methylstyrol	24,0
Äthylacrylat	2,0
Äthylthioäthylmethacrylat	1,0

Man setzt den Latex in einem Schneckenextruder, der zur Entfernung der flüchtigen Bestandteile geeignet ist, bei erhöhtem Druck in solcher Menge dem harten Thermoplasten zu, daß das Gemisch 17% der elastomeren Phase enthält.

Man entfernt das in dem Gemisch enthaltene Wasser in der flüssigen Phase. Kleinere Mengen von Restwasser und un-polymerisierten Monomeren entfernt man unter Druck im Zylinder des Extruders. Man extrudiert das Gemisch und zerkleinert es zu einem körnigen Formpulver. Aus einem Teil des Formpulvers stellt man durch Verpressen Platten her. Die Eigenschaften dieser Platten sind zusammen mit den entsprechenden Eigenschaften der nichtmodifizierten reduzierten thermoplastischen Phase in der Tabelle VII verzeichnet.

BAD ORIGINAL

109844/1592

Tabelle VII

	<u>harter Thermoplast</u>	<u>Gemisch</u>
Kerbschlagzähigkeit bei 23° C (Izod impact notched) (ft./lb./inch)		
gefräste Kerbe von 1/8"	0,30	1,0
eingepreßte Kerbe von 1/8"	0,25	0,9
Zug-Schlag-Zähigkeit bei 23° C (ft./lb./inch ²)	30	45
<u>Festigkeitseigenschaften</u>		
Bruchdehnung (%)	2,5	4,0
Zugfestigkeit (psi)	10 000	5200
Modul (psi x 10 ⁻⁵)	4,65	2,29
<u>Biegeeigenschaften</u>		
max. Biegespannung (psi)	12 000	7400
Modul (psi x 10 ⁻⁵)	5,3	2,25
Formbeständigkeit in der Wärme (264 psi), °C	105	95
<u>optische Eigenschaften</u>		
TWLT (%)	90	88
Trübung (%)	2,5	4,0
nach 48 Stunden bei 100% relativer Feuchtigkeit und 50°C		
TWLT (%)	90	87
Trübung (%)	3,0	4,5
nach 72-stündigem Erholen bei Zimmertemperatur		
TWLT (%)	90	88
Trübung (%)	2,8	4,5

Die vorangegangene Beschreibung und die Beispiele sollen die Erfindung nur in ihren wesentlichen Zügen darstellen. Es versteht sich für den Fachmann von selbst und ist leicht zu erkennen, daß die Erfindung auch Abwandlungen der beschriebenen Ausführungsformen zuläßt, ohne daß dies ein Abgehen vom Geist und Umfang der in den folgenden Ansprüchen definierten Erfindung bedeutet.

Patentansprüche:

1. Ein mehrphasiges Verbundcopolymeres bestehend aus
 - A) einer ersten elastomeren Phase, hergestellt durch die Polymerisation eines Monomerengemisches aus mindestens etwa 50 Gew.% eines Alkyl- oder Aralkylacrylats oder eines Gemisches hieraus, etwa 0,05 bis 5,0 Gew.% eines vernetzenden Monomeren, etwa 0,05 bis 5,0 Gew.% eines Aufpfropfmonomeren, etwa 0 bis 10,0 Gew.% eines hydrophilen Monomeren und einer ergänzenden Menge eines anderen copolymerisierbaren äthylenisch ungesättigten Monomeren, und
 - B) einer zweiten, harten thermoplastischen Phase, hergestellt durch die Polymerisation eines mindestens etwa 50 Gew.% eines Alkylmethacrylats enthaltenden Monomerengemisches in Gegenwart der elastomeren Phase,

wobei die elastomere und die thermoplastische Phase einen chemischen Mindestverbundgrad von etwa 20% haben.

2. Das Verbundcopolymeres nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es, auf sein Gewicht bezogen, etwa 0,5 bis 84 Gew.% der elastomeren Phase und etwa 99,5 bis 16 Gew.% der harten Phase enthält.
3. Das Verbundcopolymeres nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die elastomere Phase aus dem Polymerisationsprodukt einer monomeren Emulsion aus etwa 50 bis 99,9 Gew.% eines Alkylacrylats, dessen Alkylgruppe 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthält, 0,05 bis 5,0 Gew.% eines vernetzenden Monomeren, 0,05 bis 5,0 Gew.% eines Aufpfropfmonomeren, 0 bis 10,0 Gew.% eines hydrophilen Monomeren, 0 bis 49,9 Gew.% anderer Acrylmonomeren und 0 bis 40 Gew.% anderer nicht-acrylischer, äthylenisch ungesättigter Monomeren besteht.

4. Das Verbundcopolymere nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Acrylacrylat Butylacrylat ist.
5. Das Verbundcopolymere nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es das vernetzende Monomere in einer Menge von etwa 0,1 bis 1,0 Gew.% enthält.
6. Das Verbundcopolymere nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das vernetzende Monomere ein polyäthylenisches ungesättigtes Monomeres mit mehreren additiv polymerisierbaren reaktiven Gruppen ist, die insgesamt im wesentlichen mit gleicher Reaktionsgeschwindigkeit polymerisieren.
7. Das Verbundcopolymere nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als vernetzendes Monomeres einen Acrylester oder einen Methacrylester eines Polyols mit mehreren Acrylestergruppen, eine aromatische Verbindung mit mehreren Vinylgruppen, Vinylacrylat, Vinylmethacrylat oder ein Gemisch hieraus enthält.
8. Das Verbundcopolymere nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es das Aufpfropfmonomere in einer Menge von 0,1 bis 1,0 Gew.% enthält.
9. Das Verbundcopolymere nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufpfropfmonomere ein polyäthylenisches ungesättigtes Monomeres mit mehreren additiv polymerisierbaren reaktiven Gruppen ist, von denen mindestens eine mit einer wesentlich anderen Polymerisationsgeschwindigkeit polymerisiert als mindestens eine andere dieser Gruppen.
10. Das Verbundcopolymere nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als Aufpfropfmonomeres einen Allylester einer polymerisierbaren äthylenisch ungesättigten Carbonsäure, einen Polyallylester einer Polycarbonsäure oder ein Gemisch hieraus enthält.

109844/1592

BAD ORIGINAL

11. Das Verbundcopolymere nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als Aufpfropfmonomeres ein Allylacrylat, ein Allylmethacrylat, ein Diallylmaleat, ein Diallylfumarat, ein Diallylitaconat, ein saures Allylmaleat, ein saures Allylfumarat, ein saures Allylitaconat oder ein Gemisch hieraus enthält.
12. Das Verbundcopolymere nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es das hydrophile Monomere in einer Menge von etwa 0,5 bis 5,0 Gew.% enthält.
13. Das Verbundcopolymere nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als hydrophiles Monomeres ein additiv polymerisierbares Amid einer Äthylenisch ungesättigten Carbonsäure, einen Hydroxyalkylester einer Äthylenisch ungesättigten Carbonsäure oder ein Gemisch hieraus enthält.
14. Das Verbundcopolymere nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als hydrophiles Monomeres ein additiv polymerisierbares Amid der Methacrylsäure, einen Hydroxylalkylester der Methacrylsäure oder ein Gemisch hieraus enthält.
15. Das Verbundcopolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die harte thermoplastische Phase das Polymerisat aus einem 50 bis 100 Gew.% eines Alkylmethacrylats mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, 0 bis 50 Gew.% eines anderen Acrylestermonomeren und 0 bis 40 Gew.% andere Äthylenisch ungesättigte Monomere enthaltenden Monomerengemisch ist.
16. Das Verbundcopolymere nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylmethacrylat Methylmethacrylat ist.

17. Das Verbundcopolymeres nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das andere Acrylmonomere ein Alkylacrylat, ein Alkylmethacrylat, ein Arylacrylat, ein Arylmethacrylat, ein Alkylacrylamid, ein Alkylmethacrylamid, eine halogen-, alkoxy-, alkyl-, thio-, cyano- oder amino-substituierte Verbindung dieser Art oder ein Gemisch hieraus ist.
18. Das Verbundcopolymeres nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das andere äthylenisch ungesättigte Monomere Styrol, substituiertes Styrol, ein Vinylester, ein Vinyläther, ein Vinylamid, ein Vinylketon, ein Vinylhalogenid, ein Olefin, Acrylnitril, Methacrylnitril oder ein Gemisch hieraus ist.
19. Das Verbundcopolymeres nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die elastomere erste Phase dadurch herstellt, daß man ihr Monomerengemisch polymerisiert, bis die Monomeren im wesentlichen in dem Polymerisat aufgegangen sind, und daß man danach die harte thermoplastische zweite Phase herstellt, indem man ihr Monomerengemisch in Gegenwart der elastomeren Phase polymerisiert, bis ihre Monomeren ebenfalls im wesentlichen in dem Polymerisat aufgegangen sind.
20. Das Verbundcopolymeres nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß man die beiden Monomerengemische in wäßriger Emulsion polymerisiert.
21. Ein mehrphasiges Verbundcopolymeres bestehend aus
 - A) 0,5 bis 84 Gew.% einer elastomeren ersten Phase, hergestellt durch die Polymerisation einer monomeren Emulsion aus etwa 50 bis 99,9 Gew.% Butylacrylat, etwa 0,1 bis 1,0 Gew.% eines vernetzenden Monomeren, etwa 0,1 bis 1,0 Gew.% eines Aufpfropfmonomeren, etwa 0 bis 5 Gew.% eines hydrophilen Monomeren,

etwa 0 bis 49,9 Gew.% eines copolymerisierbaren Acryl-Monomeren und etwa 0 bis 40 Gew.% eines anderen copolymerisierbaren, äthylenisch ungesättigten Monomeren, und

- B) 99,5 bis 16 Gew.% einer harten thermoplastischen zweiten Phase, hergestellt durch die in Gegenwart der elastomeren Phase durchgeführte Polymerisation einer etwa 50 bis 100 Gew.% Methylmethacrylat, etwa 0 bis 50 Gew.% eines anderen Acryl-Monomeren und etwa 0 bis 40 Gew.% eines anderen äthylenisch ungesättigten Monomeren enthaltenden Monomeren-Emulsion,

wobei die elastomere und die thermoplastische Phase einen chemischen Mindestverbundgrad von etwa 20% haben.

22. Das Verbundcopolymer nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das vernetzende Monomere ein polyäthylenisch ungesättigtes Monomeres mit mehreren additiv polymerisierbaren reaktiven Gruppen ist, die insgesamt im wesentlichen mit derselben Reaktionsgeschwindigkeit polymerisieren.
23. Das Verbundcopolymer nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß es als vernetzendes Monomeres einen Acrylester oder Methacrylester eines Polyols mit mehreren Acrylestergruppen, eine aromatische Verbindung mit anderen Vinylgruppen, Vinylacrylat, Vinylmethacrylat oder ein Gemisch hieraus enthält.
24. Das Verbundcopolymer nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufpfropf-Monomere ein polyäthylenisch ungesättigtes Monomeres mit mehreren additiv polymerisierbaren reaktiven Gruppen ist, von denen mindestens eine mit einer wesentlich anderen Polymerisationsgeschwindigkeit polymerisiert als mindestens eine andere der reaktiven Gruppen.

25. Das Verbundcopolymere nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufpfropf-Monomere ein Allylester einer additiv polymerisierbaren, äthylenisch ungesättigten Carbonsäure, ein Polyallylester einer Carbonsäure oder ein Gemisch hieraus ist.
26. Das Verbundcopolymere nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufpfropf-Monomere ein Allylacrylat, ein Allylmethacrylat, ein Diallylmaleat, ein Diallylfumarat, ein saures Allylfumarat, ein saures Allylitaconat oder ein Gemisch hieraus ist.
27. Das Verbundcopolymere nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß es das hydrophile Monomere in einer Menge von etwa 0,5 bis 5,0 Gew.% enthält.
28. Das Verbundcopolymere nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophile Monomere ein additiv polymerisierbares Amid einer äthylenisch ungesättigten Carbonsäure, ein Hydroxyalkylester einer äthylenisch ungesättigten Carbonsäure oder ein Gemisch hieraus ist.
29. Das Verbundcopolymere nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophile Monomere ein additiv polymerisierbares Amid der Methacrylsäure, ein Hydroxyalkylester der Methacrylsäure oder ein Gemisch hieraus ist.
30. Das Verbundcopolymere nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das andere Acryl-Monomere ein Alkylacrylat, ein Alkylmethacrylat, ein Arylacrylat, ein Arylmethacrylat, ein Alkylacrylamid, ein Alkylmethacrylamid, eine halogen-, alkoxy-, alkyl-, thio-, cyano- oder amino-substituierte Verbindung der genannten Art oder ein Gemisch hieraus ist.

31. Das Verbundcopolymere nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das andere äthylenisch ungesättigte Comonomere Styrol, substituiertes Styrol, ein Vinylester, ein Vinyläther, ein Vinylamid, ein Vinylketon, ein Vinylhalogenid, ein Vinylidenhalogenid, ein Olefin, Acrylnitril, Methacrylnitril oder ein Gemisch hieraus ist.
32. Das Verbundcopolymere nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß man die elastomere erste Phase dadurch herstellt, daß man ihr Monomerengemisch polymerisiert, bis die Monomeren im wesentlichen erschöpft sind, und daß man danach die harte thermoplastische zweite Phase herstellt, indem man ihr Monomerengemisch in Gegenwart der elastomeren Phase polymerisiert, bis ihre Monomeren ebenfalls im wesentlichen erschöpft sind.
33. Ein mehrphasiges Verbundcopolymeres bestehend aus
- A) etwa 50 bis 80 Gew.% einer elastomeren ersten Phase, hergestellt durch die Polymerisation einer monomeren Emulsion aus etwa 50 bis 94,3 Gew.% n-Butylacrylat, etwa 5 bis 20 Gew.% Styrol, etwa 0,1 bis 1,0 Gew.% Butylendiacylat, etwa 0,1 bis 1,0 Gew.% eines Allylmethacrylate und 0,5 bis 5,0 Gew.% eines additiv polymerisierbaren Amids, eines Hydroxylalkylesters der Methacrylsäure oder eines Gemisches hieraus als eines hydrophilen Monomeren und
 - B) etwa 20 bis 50 Gew.% einer harten thermoplastischen zweiten Phase, hergestellt durch die in Gegenwart der elastomeren ersten Phase durchgeführte Polymerisation einer etwa 90 bis 98 Gew.% Methylmethacrylat und etwa 10 bis 2 Gew.% Äthylacrylat enthaltenden Monomeren-Emulsion,

wobei die elastomere und die harte thermoplastische Phase einen chemischen Mindestverbundgrad von etwa 20% haben.

34. Eine in der Wärme verformbare Masse bestehend aus einem Gemisch aus etwa 0 bis 99 Gew.% eines harten Thermoplasten und etwa 100 bis 1 Gew.% des Verbundcopolymeren nach Anspruch 1, dessen elastomere Phase etwa 0,5 bis 50 Gew.% des Gemisches ausmacht.
35. Eine in der Wärme verformbare Masse nach Anspruch 34, in der die elastomere Phase des Copolymeren etwa 15 bis 40 Gew.% ihres Gemisches ausmacht.
36. Eine in der Wärme verformbare Masse, bestehend aus einem Gemisch aus etwa 0 bis 99 Gew.% eines harten Thermoplasten und etwa 100 bis 1 Gew.% des Verbundcopolymeren nach Anspruch 21, dessen elastomere Phase etwa 0,5 bis 50 Gew.% des Gemisches ausmacht.
37. Eine in der Wärme verformbare Masse nach Anspruch 36, in der die elastomere Phase des Verbundcopolymeren etwa 15 bis 40 Gew.% ihres Gemisches ausmacht.
38. Eine in der Wärme verformbare Masse nach Anspruch 37, in der der harte Thermoplast ein Poly(methylmethacrylat), ein Copolymeres aus einem mindestens etwa 50 Gew.% Methylmethacrylat oder ein Vinylhalogenid enthaltenden Monomerengemisch oder ein Copolymeres aus einem mindestens etwa 80 Gew.% eines Vinylhalogenids enthaltenden Monomerengemisch ist.
39. Eine in der Wärme verformbare Masse bestehend aus einem Gemisch aus etwa 10 bis 99 Gew.% eines Poly(methylmethacrylats) oder eines Copolymeren aus einem 90 bis 99 Gew.% Methylmethacrylat und 10 bis 1 Gew.% Äthylacrylat enthaltenden Monomerengemisch als harten Thermoplasten und etwa 90 bis 1 Gew.% des Verbundcopolymeren nach Anspruch 33, wobei die elastomere Phase des Verbundcopolymeren etwa 0,5 bis 50 Gew.% des Gemisches ausmacht.

40. Eine in der Wärme verformbare Masse nach Anspruch 39, in der die elastomere Phase des Verbundcopolymeren etwa 25 bis 35 Gew.% ihres Gemisches ausmacht.

BAD ORIGINAL

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.